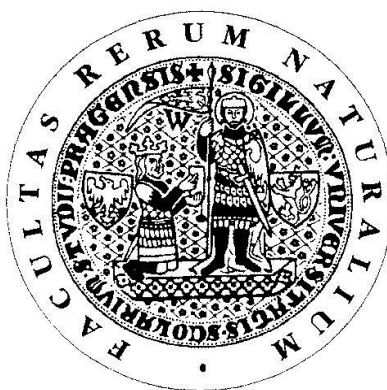


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Michaela Obluková

STRUKTURA A REAKTIVITA ANIONTŮ AROMATICKÝCH  
UHLOVODÍKŮ

Structure and reactivity of anions of aromatic hydrocarbons

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Ján Žabka, CSc.  
Konzultant bakalářské práce: RNDr. Radomír Čabala, Ph.D.

Praha 2013

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru GACR P208/11/0446 „Experimentální a teoretický výzkum chemických reakcí probíhajících v ionosféře Titanu“.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 20. května 2013

## **Poděkování**

Především bych chtěla poděkovat svému školiteli Mgr. Jánů Žabkovi, CSc. za ochotu, trpělivost a pomoc při vypracování mé bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat panu Mgr. Miroslavu Poláškov, PhD. za cenné rady a pomoc při syntézách potřebných látek. Poděkování také patří mému konzultantovi RNDr. Radomíru Čabalovi, Ph.D. za pomoc s administrativními záležitostmi. Velký dík patří také mé rodině, která mě při studiích podporovala.

---

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá výzkumem reaktivity aniontů aromatických uhlovodíků, vyskytujících se v ionosféře Titanu – měsíce Saturnu. K experimentu byla použita metoda tandemové hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizační technikou, kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem a kolizní celou. Cílem bylo přispět k celkovému poznání procesů probíhajících v ionosféře Titanu. Konkrétně byla provedena experimentální studie, jak z kyseliny ftalové, isoftalové a tereftalové vytvořit příslušné isomery benzyne anion radikálů (*o*-, *m*-, *p*- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>•-</sup>), a bylo prozkoumáno, jakým způsobem reagují s vybranými neutrálními plyny v kolizní cele (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

## Klíčová slova

Anionty aromatických uhlovodíků, LC-MS/MS, Ionosféra Titanu

## Abstract

This bachelor thesis deals with research about negative ions reactivity of aromatic hydrocarbons which occur in Titan's ionosphere – Saturn's moon. As an experimental method there was used tandem mass spectrometry with electrospray ionization technique, quadrupole mass analyzer and collision cell. The aim of this thesis was to contribute to the general understanding of processes in the Titan's ionosphere. Particularly there were performed experimental studies to create isomeric benzyne radical anions (*o*-, *m*-, *p*- C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>•-</sup>) which were generated from phthalic, isophthalic and terephthalic acid and subsequently their reactions were explored with selected neutral gases in collision cell (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

## Key words

Anions of aromatic hydrocarbons, LC-MS/MS, Ionosphere of Titan

## OBSAH

Seznam zkratk a symbolů .....	7 -
1 Úvod .....	9 -
2 Teoretická část .....	10 -
2.1 Titan .....	10 -
2.1.2 Pozorování Titanu .....	10 -
2.1.3 Záporné ionty .....	12 -
2.1.4 Mechanismy vzniku záporných iontů .....	13 -
2.1.5 Mechanismy zániku záporných iontů .....	14 -
2.1.6 Chemické reakce záporných iontů .....	15 -
2.2 Hmotnostní spektrometrie .....	16 -
2.2.1 Iontový zdroj .....	16 -
2.2.2 Ionizační techniky .....	17 -
2.2.3 Hmotnostní analyzátory .....	20 -
2.2.4 Detektory .....	25 -
2.3 Synchrotron Soleil .....	26 -
3 Experimentální část .....	28 -
3.1 Popis experimentu .....	28 -
3.2 Použité chemikálie .....	29 -
3.3 Syntézy .....	29 -
3.3.1 Syntéza acetylenu .....	29 -
3.4 Přístroje .....	30 -
3.4.1 Quattro Premier XE .....	30 -
3.4.2 LTQ XL .....	32 -
4 Výsledky experimentu .....	34 -
4.1 Mechanismus tvorby anion radikálu $C_6H_4^{\cdot-}$ .....	34 -
4.2 Isomery anion radikálu $C_6H_4^{\cdot-}$ .....	35 -
4.3 Reaktivita isomerů $C_6H_4^{\cdot-}$ s neutrálními plyny .....	37 -
4.3.1 Reakce iontu $C_6H_4^{\cdot-}$ s oxidem siřičitým .....	37 -
4.3.2 Reakce iontu $C_6H_4^{\cdot-}$ s kyslíkem .....	38 -
4.3.3 Reakce iontu $C_6H_4^{\cdot-}$ s kyanoacetylenem .....	39 -
4.3.4 Reakce iontu $C_6H_4^{\cdot-}$ s acetonitrilem .....	40 -
4.3.5 Reakce iontu $C_6H_4^{\cdot-}$ s acetylenem .....	41 -

---

4.4 Tlakové závislosti .....	- 43 -
4.4.1 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ s oxidem siřičitým .....	- 43 -
4.5 Interakce aniontů s fotony .....	- 46 -
5. Závěr .....	- 48 -
Reference .....	- 49 -

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
CAPS	Cassini Plasma Spectrometer
CI	Chemical Ionization
CID	Collision-Induced Dissociation
DESIRS	Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron
EI	Electron Ionization
ESI	Electrospray Ionisation
ESL	Electron Spectrometer
GC-MS	Gas Chromatography Mass Spectrometry
HPLC/MS	High Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry
LC-MS	Liquid Chromatography Mass Spectrometry
LC/MS/MS	Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry
Linac	Linear Accelerator
LIT	Linear Ion Trap
LTQ	Linear Trap Quadrupole (mass spectrometer)
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Mass Spectrometry
OPHELIE	Onduleur Plan/Hélicoïdal Électromagnétique
RF	Radio Frequency voltage
TOF	Time Of Flight
T-Wave	Travelling Wave
B	magnetická indukce [T]
c	látková koncentrace [ $\text{mol.m}^{-3}$ ]
$E_k$	kinetická energie [J]
$F_L$	Lorentzova síla [N]
$F_O$	odstředivá síla [N]
l	délka trubice analyzátoru (dráha letu) [m]
m	hmotnost iontu [kg]

---

$m/z$	poměr hmotnosti a náboje
$r$	poloměr dráhy iontu [m]
$V$	akcelerační napětí iontového zdroje [V]
$V$	objem [ $\text{m}^{-3}$ ]
$v$	rychlost iontu [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
$z$	náboj iontu [C]



# 1 ÚVOD

Titan, měsíc planety Saturn, je zajímavý tím, že pochopení procesů v jeho atmosféře by mohlo přispět k objasnění otázky vzniku života na Zemi. Je to jedno z mála těles, které má hustou atmosféru. Předpokládá se, že jeho povrch a složení atmosféry by se mohly do jisté míry podobat podmínkám, které pravděpodobně panovaly na Zemi před vznikem života (před 4 miliardami let) [1].

Do roku 2004 bylo známo pouze to, že atmosféra Titanu je složena z methanu, dusíku a argonu a dále byla také známa nízká teplota jeho povrchu. Vzdálené snímání povrchu nebylo možné kvůli husté oranžové mlze, tvořené pravděpodobně produkty fotochemických reakcí [2].

Největší pokrok v konkrétních znalostech tohoto zajímavého objektu nastal v letech 2004 – 2005. Sonda Cassini se dostala do takové blízkosti Titanu, že bylo možné pořídit jeho první detailní snímek (Obr. 2.1.c). Tato sonda nesla modul Huygens, který pak sestoupil až na povrch Titanu a po dobu svého sestupu prováděl experimentální měření. Byly potvrzeny předchozí poznatky o přítomnosti dusíku, methanu a dalších jednoduchých uhlovodíků v atmosféře. Navíc bylo zjištěno, že methan se zde vyskytuje v kapalném skupenství a tvoří na povrchu Titanu rozsáhlá jezera. Probíhá zde také koloběh methanu, založený na stejném principu jako koloběh vody na Zemi [3].

Došlo také k nečekanému zjištění, že vedle přítomnosti kladných iontů se zde vyskytuje množství záporných iontů o vysoké molekulové hmotnosti (až 10 000  $m/z$ ). Tyto těžké anionty zatím nebyly identifikovány a jejich mechanismy vzniku nejsou známy [4].

Cílem mé bakalářské práce bylo přispět k poznání možných mechanismů tvorby těchto aniontů. Konkrétně byla provedena experimentální studie zabývající se způsobem, jakým reagují tři isomery aromatického anion radikálu  $C_6H_4^{\cdot-}$  s vybranými neutrálními plyny (acetylen, kyanoacetylen, acetonitril, oxid siřičitý, argon a kyslík). U reakcí s kyanoacetylenem, acetonitrilem a oxidem siřičitým bylo také zkoumáno, jak reagují při jejich různých hodnotách tlaků v kolizní cele. Experimentální výsledky byly podpořeny teoretickými výpočty [5]. Část experimentu byla provedena v synchrotronu Soleil (Francie).

---

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 TITAN

Titan je největší z dosud známých měsíců planety Saturn a po Jupiterově měsíci Ganymedes je druhým největším měsícem v celé sluneční soustavě. Zároveň je prvním objeveným měsícem planety Saturn. Objevil ho holandský fyzik a astronom Christiaan Huygens v roce 1655. Jméno tohoto měsíce pochází z řecké mytologie. Byl pojmenován po bájných titánech, synech bohyně Země Gaie a boha nebes Urana [6]. Se svým poloměrem 2 575 km se velikostně řadí mezi Měsíc a Mars [2].

#### 2.1.2 Pozorování Titanu

##### Pioneer 11

První snímky Titanu byly pořízeny v roce 1979 americkou sondou Pioneer 11, která byla určena k výzkumu vnější sluneční soustavy [7].

##### Voyager 1

První podrobnější poznatky o Titanu přinesla v roce 1980 sonda Voyager 1, která se k Titanu přiblížila na vzdálenost asi 6 500 km. Sonda sice přes hustou atmosféru nedohlédla na povrch Titanu, ale pomocí infračervené spektroskopie byla zjištěna přítomnost methanu ( $\text{CH}_4$ ), ethanu ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), acetylenu ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), etylenu ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), kyanovodíku ( $\text{HCN}$ ), oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ), dusíku a argonu. Dále bylo také zjištěno, že teplota povrchu Titanu je velmi nízká [8].

##### Cassini - Huygens

V roce 1997 byla vyslána k Titanu vesmírná sonda Cassini, určená k výzkumu nejen Titanu, ale také Saturnu, jeho prstenců a ostatních Saturnových měsíců. Mateřská sonda Cassini nesla modul Huygens, který byl určen pro přistání na povrchu Titanu [9].

Mise Cassini – Huygens potvrdila přítomnost husté atmosféry, hustší než Země, která sahá do výšky asi 600 km a skládá se převážně z molekulárního dusíku (asi 98 %), methanu (asi 2 – 6 %) a stopového množství plynů jako vyšší uhlovodíky (např. ethan, butadiin, propin, ethin, propan), kyanoacetylen, kyanovodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, dikyan, argon a helium. Titan je tedy jediným tělesem (kromě Země) v celé planetární soustavě, v jehož atmosféře se vyskytuje dusík. Tento prvek spolu s uhlovodíky je nezbytným stavebním

kamenem pro život [10].

Atmosféra je neprůhledná kvůli své tloušťce a množství mračen s oranžovým zabarvením, které je pravděpodobně způsobeno přítomností tholinů [10].



(a) Pioneer 11, 1979

(b) Voyager 1, 1980

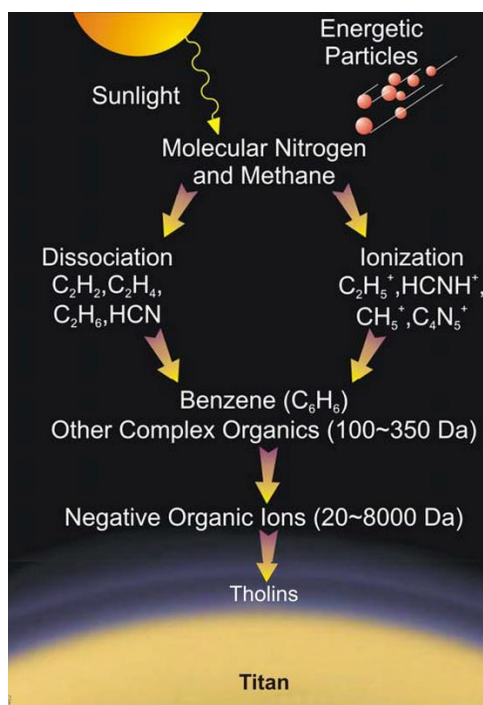
(c) Cassini, 2004

Obr. 2.1. Srovnání snímků Titanu pořízené sondami (a) Pioneer 11, (b) Voyager 1, (c) Cassini [11]

Povrch Titanu je členitý velkým množstvím řek, rozlehlých jezer a kanálů, ve kterých proudí kapalné uhlovodíky. Probíhá zde koloběh uhlovodíků, proces podobný koloběhu vody na Zemi. Rozdíl je v tom, že se z povrchu Titanu odpařuje methan a kondenzuje v atmosféře za vzniku methanových mraků, ze kterých prší kapalný methan [3].

Jsou zde duny tvořené směsí prachu, vody a uhlovodíků. Voda je zde kvůli nízké teplotě atmosféry těsně nad povrchem 94 K ( $-179\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) přítomná ve formě ledu, který zde tvoří hory [9]. Nízká teplota povrchu Titanu je způsobená množstvím mračen v atmosféře, která přispívají k tvorbě anti – skleníkového efektu. Ten odráží dopadající sluneční světlo zpět do vesmíru, což působí, že jeho povrch je podstatně chladnější než horní vrstvy jeho atmosféry [12].

Energetické částice pocházející z dalšího Saturnova měsíce Enceladus a ultrafialové záření pocházející ze Slunce rozkládají v horních vrstvách atmosféry methan, a tak dochází k neustálé tvorbě pevných uhlovodíků, methyly a vodíku, které postupně klesají na povrch [13].



Obr. 2.2. Tvorba uhlovodíků ve vyšších vrstvách atmosféry [14]

Nitro Titanu je rozdělené na jádro, plášť a kůru. Jádro tvořené křemičitany je pravděpodobně obalené vrstvami vodního ledu různé krystalické struktury. Titan má podzemní zásobu kapalné vody s amoniakem a dalších sloučenin v ní rozpuštěných [10]. Na Titanu byla také zjištěna přítomnost kryovulkanismu. Jde o sopečnou činnost, která se od té, jež probíhá na Zemi, liší tím, že sopky místo žhavé lávy chrlí hmotu (obsahující methan) při velmi nízkých teplotách [15].

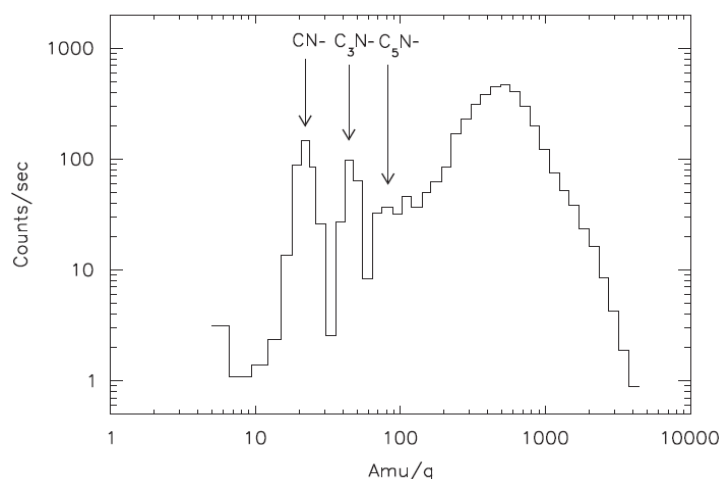
### 2.1.3 Záporné ionty

Mise Cassini – Huygens objevila v horních vrstvách atmosféry Titanu (ve výšce asi 1000 km) přítomnost záporných iontů. Detekce těchto aniontů byla provedena pomocí elektronového spektrometru (ESL), který je součástí plazmového spektrometru CAPS, jenž na sobě nesla sonda Cassini. Tyto výsledky byly velice neočekávané vzhledem k dosavadním poznatkům o ionosféře Titanu [13].

Jak je vidět z hmotnostního spektra ESL spektrometru (Obr. 2.3), dva hlavní píky o hmotnosti  $22 \pm 4 \text{ m/z}$  a  $44 \pm 8 \text{ m/z}$  byly určeny jako ionty  $\text{CN}^-$  a  $\text{C}_3\text{N}^-$ . Menší pík pozorovaný na hmotě  $82 \pm 18 \text{ m/z}$  je pravděpodobně ion  $\text{C}_5\text{N}^-$  [13].

Byly také zjištěny anionty o hmotnosti až do 10 000  $\text{m/z}$ , což bylo překvapivé, jelikož

dosud byly známy pouze jednoduché uhlovodíky. Způsob vzniku těchto poměrně složitých aniontů ze základních komponentů atmosféry Titanu, tj. methanu, dusíku a jednoduchých uhlovodíků není zatím známý [4].



Obr. 2.3 Hmotnostní spektrum záporných iontů získané z CAPS-ELS spektrometru sondy Cassini [13]

### 2.1.4 Mechanismy vzniku záporných iontů

Problematika tvorby záporných iontů byla podrobně probrána v literatuře [13], zde jen uvedeme základní mechanismy, o kterých můžeme předpokládat, že probíhají v ionsféře Titanu. Jeden ze způsobů vzniku záporných iontů je radiační a disociační záchyt elektronu nebo formování iontového páru.

#### Radiační záchyt elektronu

Radiační záchyt elektronu je proces, při kterém je termální elektron zachycen atomem za vzniku záporného iontu a vyzáření fotonu.



S největší pravděpodobností dochází k radiačnímu záchytu u elektronů s malou rychlostí (energií). U elektronů s větší energií dojde k záchytu v případě, že jeho energie bude snížena srážkami s ostatními neutrálními molekulami.

### Disociační záchyt elektronu

Je to proces záchytu supratermálních elektronů neutrální molekulou za vzniku aniontu a neutrální částice. Tato reakce je pro většinu sloučenin endotermická, protože energie na rozbití vazby je větší než elektronová afinita molekuly. Energetické rozdíly jsou překonávány pomocí supratermálních elektronů.



### Tvorba iontového páru

Ke tvorbě iontového páru dochází fotoionizací neutrální molekuly.



## 2.1.5 Mechanismy zániku záporných iontů

Mezi reakce, které vedou ke ztrátě elektronu, patří fotonem indukované odštěpení elektronu (photodetachment), rekombinace iontového páru a asociativní odštěpení elektronu (associative detachment) [13].

### Photodetachment

Ztráta elektronu ze záporného iontu absorpcí fotonu za vzniku neutrálního atomu nebo molekuly.



### Rekombinace iontového páru

Elektron z molekuly A přechází na molekulu B, které elektron chybí a tím zniknou dvě neutrální molekuly.



### Associative detachment

Záporný ion se naváže na radikál za vzniku metastabilního stavu, jenž je stabilizován ztrátou elektronu. K této reakci může dojít pouze tehdy, když energie potřebná k odloučení elektronu je nižší než energie potřebná ke vzniku molekuly  $(AB^-)^*$ .



### 2.1.6 Chemické reakce záporných iontů

Záporné ionty v ionosféře Titanu mohou reagovat přenosem protonu nebo mohou polymerizovat [13].

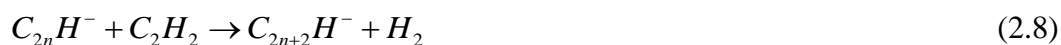
#### Přenos protonu

Z molekuly AH přechází proton  $H^+$  na anion  $B^-$  za vzniku neutrální molekuly BH a aniontu  $A^-$ .



#### Polymerizace

Začlenění aniontu do neutrální molekuly vede ke vzniku aniontu s vyšší hmotností.



## 2.2 HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

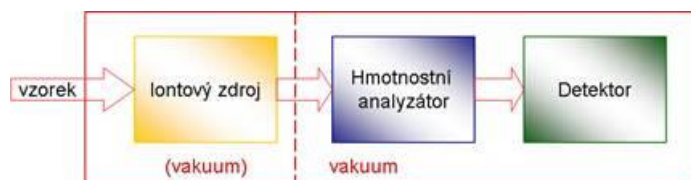
Hmotnostní spektrometrie je analytická separační metoda sloužící ke stanovení relativní molekulové hmotnosti atomů a molekul po jejich převedení na ionty a následné fragmentaci. Základním principem je rozlišení těchto iontů produkovaných v iontovém zdroji podle poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ), následná detekce a záznam relativních intenzit jednotlivých iontů.

Pro určování složení vzorku ve složitější matici se využívá spojení hmotnostního spektrometru se separačními metodami jako je plynová nebo kapalinová chromatografie (GC-MS, LC-MS) [16].

Mezi základní části hmotnostního spektrometru patří [17]:

- 1) **Iontový zdroj** – slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (tzv. ionizace).
- 2) **Hmotnostní analyzátor** – slouží k rozdělení směsi iontů podle poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ).
- 3) **Detektor** – slouží k detekci iontů po jejich separaci podle  $m/z$  a k určení relativní intenzity (četnosti) jednotlivých iontů.

Hmotnostní spektrometry pracují za vysokého vakua ( $\sim 10^{-3} - 10^{-9}$  Pa). Výjimkou jsou iontové zdroje, které mohou pracovat za atmosférického tlaku (např. APCI, ESI) [17].



Obr. 2.4 Schéma hmotnostního spektrometru [18]

### 2.2.1 Iontový zdroj

Slouží k ionizaci neutrálních molekul. Ionizace je proces, při němž se z elektricky neutrálního atomu nebo molekuly stává ion. Pokud je neutrální částici dodán do elektronového obalu elektron nebo více elektronů, získá tato částice záporný elektrický náboj, čímž vznikne anion. V případě, že je z elektronového obalu elektron odtržen, částice získá kladný elektrický náboj a vznikne kation.



Energie potřebná k odstranění jednoho elektronu z elektronového obalu se označuje jako ionizační energie. Je to minimální energie, kterou musí mít dopadající částice, aby mohlo dojít k ionizaci a vytvoření kationtu. Udává se v elektronvoltech ( $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ ).

Přidáním elektronu do obalu atomu dojde naopak k uvolnění energie, která se označuje jako elektronová afinita [19].

### 2.2.2 Ionizační techniky

Podle množství dodané energie se dělí na [16]:

- **Měkké ionizační techniky** – při nichž je přebytek energie dodaný ionizované molekule malý a pravděpodobnost fragmentace je nízká.
- **Tvrdé ionizační techniky** – při nichž dodaná energie postačuje k rozsáhlé fragmentaci primárně vzniklého iontu.

Podle tlaku v iontovém zdroji může ionizace probíhat **za sníženého tlaku** (EI, CI, MALDI) nebo **za atmosférického tlaku** (APCI, ESI) [20].

#### Ionizace nárazem elektronu (Electron Ionization, EI)

Tato technika se využívá nejčastěji a patří mezi tvrdé ionizační techniky vhodné pro plynné skupenství látek. Vzorek převedený do plynné fáze je ionizován proudem elektronů, jejichž zdrojem je nejčastěji elektricky žhavené rheniové nebo wolframové vlákno (katoda). Proud elektronů je směřován v prostoru iontového zdroje směrem k anodě. Kinetická energie ionizujících elektronů je dána potenciálovým rozdílem mezi žhavenou katodou a anodou (obvykle 70 eV) a je vyšší než ionizační energie analyzovaných molekul. Při interakci dochází díky vysokému vakuu v prostoru iontového zdroje, a tudíž díky malé pravděpodobnosti meziatomových interakcí převážně ke vzniku molekulárního kation radikálu (2.1). Vznikající ionty jsou z prostoru iontového zdroje vytlačovány elektrickým polem pomocné elektrody (repeleru) [16].



## Chemická ionizace CI (Chemical Ionization, CI)

Jde o měkkou ionizační techniku pro plynné skupenství. Ionizace probíhá proudem urychlených elektronů, jejich energie je však přenášena na ionizovanou molekulu prostřednictvím reakčního média, nejčastěji plynu (methan, amoniak, oxid dusnatý a dusičitý nebo kyslík) nebo páry nízkovroucí kapaliny. Reakční médium je v ionizační komůrce přítomno pod tlakem 50 – 150 Pa.

Nejběžněji používané reakční médium je methan. Nejprve dojde k ionizaci methanu elektronem za vzniku kation radikálu  $\text{CH}_4^{+\bullet}$  (2.2). Ten se může rozpadat za vzniku kationtu  $\text{CH}_3^+$  (2.3). Poté dojde k energetické stabilizaci molekulového iontu za vzniku stálých reakčních kationtů  $\text{CH}_5^+$  a  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (2.4) a (2.5). Reakční kationty ( $\text{CH}_5^+$  a  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ) interagují s molekulou analytu M za vzniku protonované molekuly  $\text{MH}^+$  (2.6) a (2.7) [16].



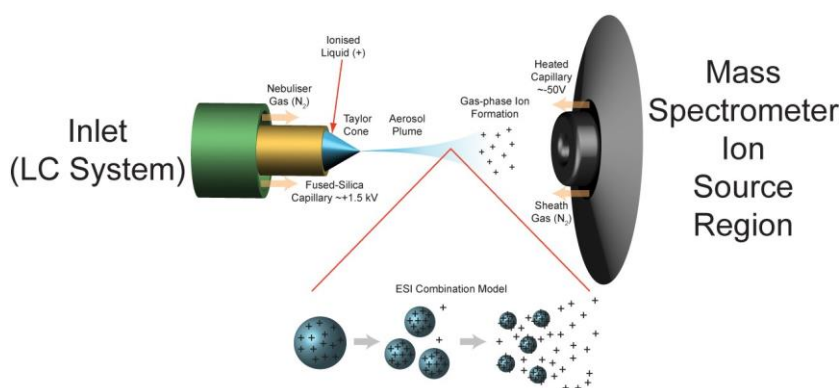
## Sprejové ionizační techniky

Jsou to měkké ionizační techniky, používané pro kapalnou fázi. Jsou vhodné pro kombinaci hmotnostního spektrometru s kapalinovým chromatografem a kapilární elektroforézou [16].

- **Elektrosprej (Electrospray Ionisation, ESI)**

Ionizace probíhá za atmosférického tlaku. Roztok se vzorkem je přiváděn do iontového zdroje kovovou kapilárou, na kterou je vloženo vysoké napětí (v řádu jednotek kilovoltů). Kapalina je rozprášena vlivem nehomogenního elektrického pole mezi ústím kapiláry a protielektrodou. Vznikají velmi malé kapičky kapalnou fázi s vysokou hustotou povrchového náboje. Ty jsou proudem horkého inertního plynu (dusík o teplotě asi 200 °C) desolvatovány. Látky disociované v roztoku přecházejí v iontové formě přímo do plynné fáze a vzniklé ionty jsou vedeny vstupní štěrbinou do hmotnostního analyzátoru.

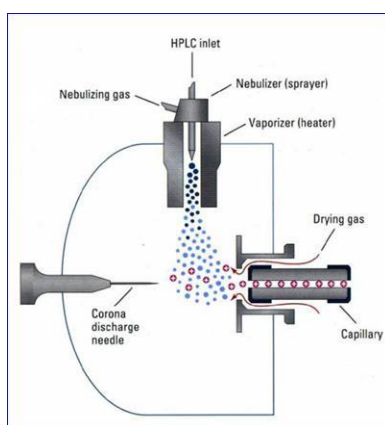
V závislosti na polaritě napětí vloženého na protielektrodu mohou vznikat kladné nebo záporné ionty [16].



Obr. 2.5 Princip elektrosprejové ionizační techniky [21]

### Chemická ionizace za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation, APCI)

Je to měkká ionizační technika, při které dochází ke vzniku iontů za atmosférického tlaku. Vzorek v kapalné fázi je přiváděn kapilárou do pneumatického rozprašovače, který je vyhříván na velmi vysokou teplotu (až 700 °C). V blízkosti konce kapiláry je umístěna výbojová jehla (elektroda), na které je vloženo napětí. Rychlým ohřevem a proudem inertního plynu (dusík) je vzorek rozprašen, na výbojové jehle dochází ke vzniku koronárního výboje, kterým jsou nejprve ionizovány páry mobilní fáze (jsou v nadbytku) a následně tyto ionty ionizují molekuly analytu [22].



Obr. 2.6 Schéma techniky APCI [22]

## **Desorpční fotoionizace (Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization, MALDI)**

Vzorek analyzované látky je zabudován do matrice nosné látky. Ionizace probíhá zářením pulzního laseru, který pracuje v infračervené nebo UV části spektra. Matrice slouží k absorpci energie laseru, která následně ionizuje analyt. Používá se pro analýzy biopolymerů [20].

### **2.2.3 Hmotnostní analyzáto**

Slouží k separaci iontů produkovaných v iontovém zdroji podle poměru jejich hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) nebo případně podle kinetické energie [16].

#### **Magnetický hmotnostní analyzáto**

Jedná se o elektromagnet, mezi jehož pólovými nástavci procházejí ionty. Ty mají po urychlení v iontovém zdroji kinetickou energii  $E_k$ :

$$E_k = zV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.9)$$

kde  $z$  je náboj iontu [C],  $V$  je akcelerační napětí iontového zdroje [V],  $m$  je hmotnost iontu [kg],  $v$  je rychlost iontu [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ].

V homogenním magnetickém poli na ionty působí dostředivá Lorentzova síla  $F_L$  (2.10), která je v rovnováze s odstředivou silou  $F_O$  (2.11).

$$F_L = Bzv \quad (2.10)$$

$$F_O = \frac{mv^2}{r} \quad (2.11)$$

kde  $B$  je magnetická indukce [T],  $r$  je poloměr dráhy iontu [m].

Platí tedy:

$$Bzv = \frac{mv^2}{r} \quad (2.12)$$

Úpravou rovnic (2.9) a (2.12) získáme tzv. základní rovnici hmotnostního spektrometru pro magnetický hmotnostní analyzátor (2.13).

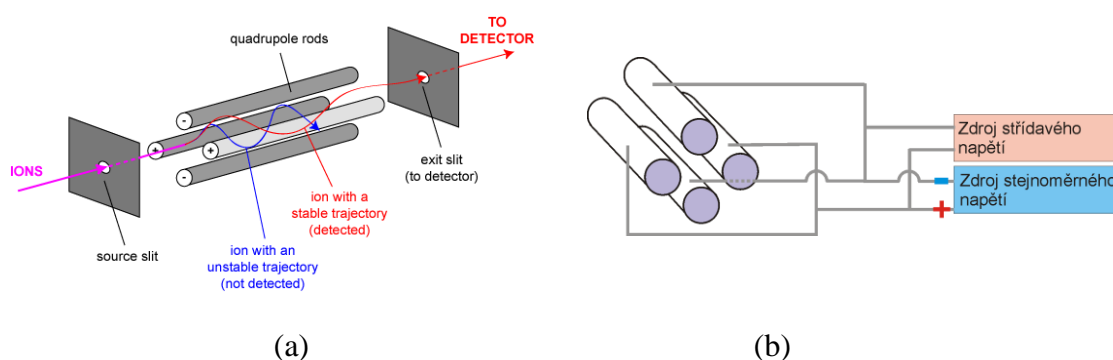
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (2.13)$$

Z rovnice (2.13) vyplývá, že ionty s rozdílným  $m/z$  budou opisovat dráhy o různých poloměrech, čímž dojde k rozptýlení iontů podle jejich hmotnosti v prostoru. U iontů s nižší hodnotou  $m/z$  dojde k většímu zakřivení dráhy zatímco dráhy těžších iontů se tolik nezakříví kvůli větší odstředivé síle [16].

### Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor bývá součástí hmotnostních spektrometrů určených pro spojení s plynovou nebo kapalinovou chromatografií (GC-MS, HPLC-MS) [16].

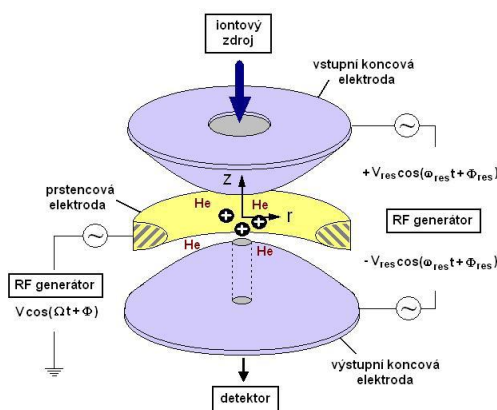
Analyzátor je tvořen čtyřmi paralelními kovovými tyčemi hyperbolického nebo kruhového průřezu. Na dvě protilehlé tyče je vloženo kladné a na zbývající dvě záporné stejnosměrné napětí (U). Na všechny 4 tyče je vloženo také vysokofrekvenční střídavé napětí (V), protilehlé tyče mají stejnou fázi. Ionty se po vstupu do prostoru mezi tyče dostanou do střídavého elektrického pole a začnou oscilovat. Při dané hodnotě stejnosměrného a střídavého napětí a pod podmínkou, že jejich poměr  $U/V$  je konstantní, projdou kvadrupólem k detektoru pouze ionty s určitou hodnotou  $m/z$ . Ostatní ionty se zachytí na tyčích kvadrupólu nebo na stěnách přístroje. Změnou hodnot vkládaných napětí je možné nechat projít filtrem postupně ionty v celém jeho rozsahu hodnot  $m/z$  [22].



Obr. 2.7 Kvadrupolový analyzátor (a) princip filtrování iontů [23], (b) schéma [24]

### Kvadrupolová Iontová past

Iontová past se skládá ze vstupní a z výstupní elektrody kruhového průřezu a z prstencové středové elektrody. Krajiní elektrody jsou uzemněny, na středovou elektrodu je vkládáno vysokofrekvenční střídavé napětí (RF) s proměnnou amplitudou [16]. Ionty jsou krátkým napěťovým pulzem přivedeny do pasti otvorem ve vstupní elektrodě. Uvnitř iontové pasti se ionty pohybují po uzavřených kruhových drahách. S rostoucí amplitudou střídavého napětí se ionty s vyšší hodnotou  $m/z$  dostávají na nestabilní dráhy, jsou vypuzeny z iontové pasti a přes otvor výstupní kruhové elektrody jsou vedeny k detektoru [17]. Uvnitř pasti je helium, které slouží ke snížení kinetické energie iontů, a tím ke zvýšení rozlišovací schopnosti a citlivosti analyzátoru [20].

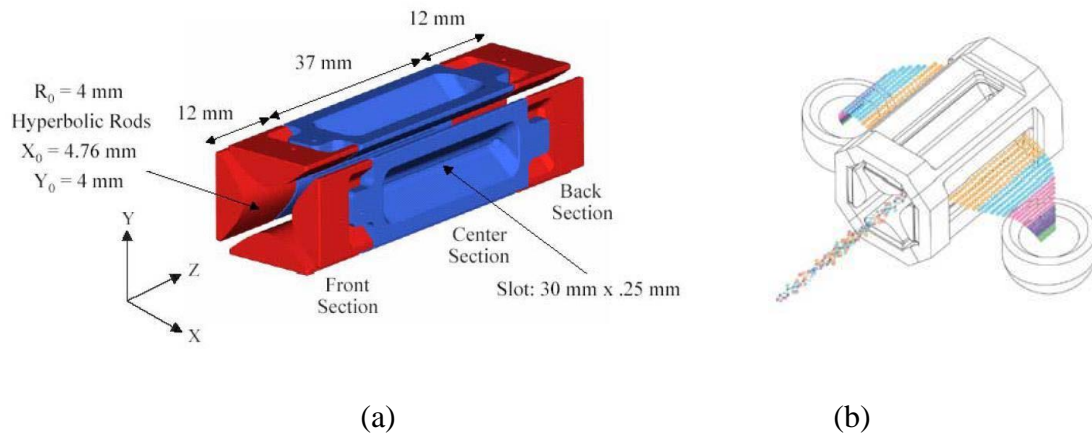


Obr. 2.8 Schéma iontové pasti [20]

### Lineární kvadrupolová past (Linear Ion Trap, LIT)

Lineární iontová past se skládá ze tří čtveřic tyčí hyperbolického průřezu. V centrální části mají dvě protilehlé tyče obdélníkový otvor ( $\sim 0,25 \times 30$  mm), kterým jsou ionty vypuzovány k detektoru. Tyto čtveřice tyčí jsou z přední a zadní strany ohraničeny kovovými elektrodami s kruhovým otvorem, kterým ionty vstupují do analyzátoru. Na kovové elektrody se vkládá stejnosměrné napětí, v případě kladných iontů je na přední elektrodu vloženo záporné napětí a na zadní kladné napětí. Na každou ze čtveřic tyčí je vloženo vysokofrekvenční střídavé napětí (RF) a stejnosměrné napětí o třech různých hodnotách. Na centrálních tyčích má stejnosměrné napětí v případě kladných iontů nejmenší hodnotu, čímž jsou ionty nahromaděny v centrální části analyzátoru. Při detekci je na krajních čtveřicích tyčí změněno stejnosměrné napětí ze záporných hodnot na kladné

(v případě kladných iontů), aby se docílilo ještě větší akumulace iontů v centrální části analyzátoru. Poté se na tyčích změni hodnota amplitudy RF napětí a ionty s nestabilní trajektorií jsou vypuzeny z analyzátoru. V centrální části zůstanou pouze námi vybrané ionty, které jdou přímo k detektoru nebo jsou následně použity k interakci s neutrálními molekulami nebo fotony [25].



Obr. 2.9 Lineární iontová past (a) schéma konstrukce, (b) schéma průchodu iontů [20]

### Průletový analyzátor (Time Of Flight, TOF)

Průletový analyzátor je tvořen evakuovanou trubicí [16]. Při ionizaci získají ionty přibližně stejnou kinetickou energii  $E_k$  a jsou urychleny elektrickým potenciálem  $V$ , takže pro ně platí rovnice (2.14). Poté se měří čas, za který ionty dolétnou k detektoru, podle něžž se určí jejich  $m/z$ . Pro dobu dráhy letu iontu platí (2.15).

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = zV \quad (2.14)$$

kde  $m$  je hmotnost iontu [kg],  $v$  je rychlost iontu [ $\text{m.s}^{-1}$ ],  $z$  je náboj iontu [C],  $V$  je elektrický potenciál [V].

$$t = \frac{l}{v} \quad (2.15)$$

kde  $l$  je délka trubice analyzátoru (dráha letu) [m],  $v$  je rychlost iontu [ $\text{m.s}^{-1}$ ].

Na základě jejich odlišné doby letu z iontového zdroje do detektoru dochází k časovému rozdělení iontů podle  $m/z$ . Řešením rovnic (2.14) a (2.15) získáme vztah pro výpočet  $m/z$  (2.16). Hmotnější ionty se pohybují nižší rychlostí než ionty lehčí a dorazí do detektoru později [17].

$$\frac{m}{z} = \frac{2 V t^2}{l^2} \quad (2.16)$$

Aby nebylo zařízení příliš rozměrné, konstruuje se průletový analyzátor s tzv. reflektorem. Jde o elektrostatické zrcadlo, které znásobuje průletovou dráhu iontů. Slouží také k vyrovnání různých kinetických energií pro ionty se stejnou hodnotou  $m/z$ , protože při ionizaci získají ionty kinetické energie s různými hodnotami. Ionty s větší kinetickou energií proniknou hlouběji do odrazového elektrického pole reflektoru před svým odrazem (oproti iontům s nižší kinetickou energií), čímž dojde k jejich opoždění, a tím i k vyrovnání celkových drah iontů s různou kinetickou energií. Hloubka průniku iontů do elektrického pole reflektoru je tedy úměrná kinetické energii iontu [20].



Obr. 2.10 Schéma průletového analyzátoru s reflektorem [16]

### Orbitrap (Orbitální past)

Orbitrap je iontová past skládající se ze soudkové vnější elektrody s otvorem pro vstup iontů a z vřetenovité středové elektrody. Ionty oscilují kolem a podél středové elektrody. Sleduje se frekvence oscilace, jež se pak pomocí Fourierovy transformace převádí na signál hmotnostního spektra [20].



## 2.2.4 Detektory

Detektory slouží k převádění iontů na měřitelnou veličinu (elektrický proud). V metodě MS se dělí do dvou skupin [16]:

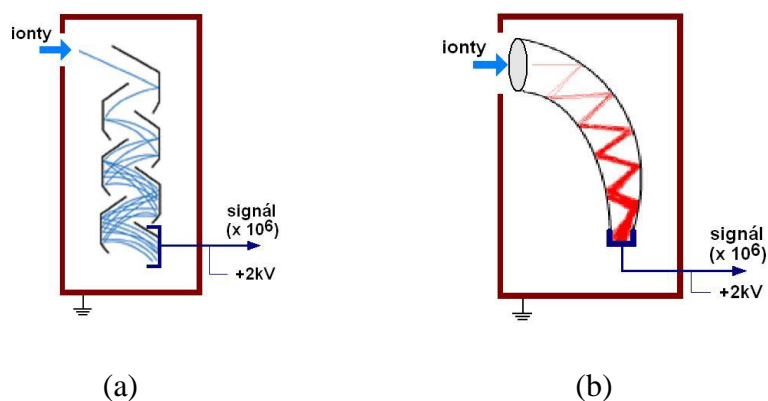
1. **Detektory pro přímá měření** – detekují elektrický proud, který vzniká přímým dopadem stanovovaných iontů.
2. **Násobičové detektory** – využívají efekt násobení elektronů uvolněných z první konverzní dynody po dopadu iontů. Poskytují měřitelný signál i pro jednotlivé ionty.

### Elektronnásobičový detektor s diskretním dynodovým polem

Detektor se skládá ze série kovových dynod se vzrůstajícím potenciálem. Po dopadu iontu jsou z materiálu první konverzní dynody vyraženy elektrony, jejichž počet se dopadem na další dynodu násobí. Kaskádovitým efektem tak vznikne velké množství elektronů, které jsou zachyceny kolektorem. Dosahují hodnot zesílení  $10^7 - 10^8$  [16].

### Elektronnásobičový detektor s kontinuální dynodou

Detektor je tvořen zakřivenou trubicí z olovnatého skla, z vnitřní strany je pokrytý vrstvičkou BeO nebo  $Al_2O_3$ . Kontakty při ústí a na konci trubice jsou připojeny ke zdroji vysokého napětí. Po dopadu iontu jsou z materiálu trubice vyraženy elektrony, které jsou elektrickým polem urychlovány směrem ke kolektoru. Vyražené elektrony dopadají na stěnu trubice, čímž dojde k emisi dalších elektronů a jejich počet lavinovitě roste. Zakřivení trubice brání průchodu náhodně vzniklých kladných iontů do vstupního prostoru násobiče [16].



Obr. 2.11 Elektronnásobičový detektor (a) s diskretním dynodovým polem (b) s kontinuální dynodou [20]

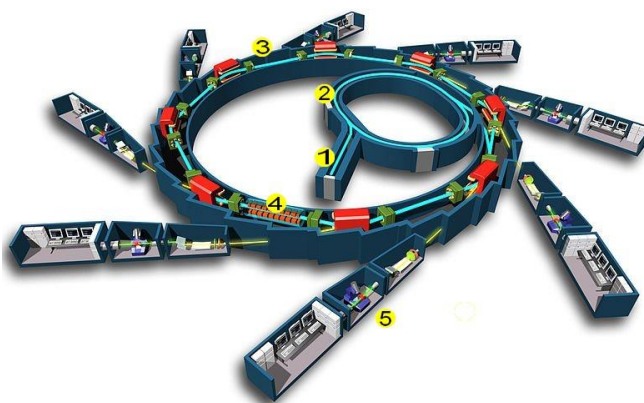
## Fotonásobičové detektory

Při detekci jsou ionty na kovové elektrodě přeměněny na elektrony, ty poté dopadají na scintilační stínítko a jsou konvertovány na fotony. Fotony jsou následovně detekovány fotonásobičem [16].

## 2.3 SYNCHROTRON SOLEIL

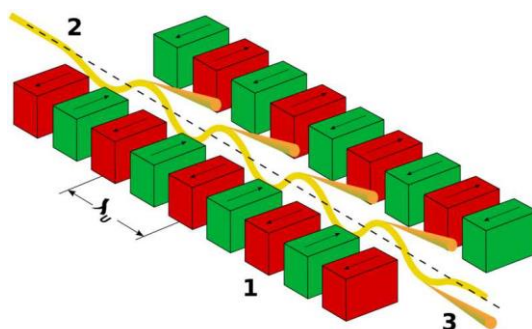
Synchrotron Soleil je výzkumné středisko nacházející se v Plateau de Saclay v Saint Aubin ve Francii. Je to kruhový urychlovač částic (elektronů), který produkuje synchrotronové záření.

Elektrony jsou nejprve pomocí elektrického pole urychleny v 16 m dlouhém lineárním urychlovači Linac (Linear Accelerator). Elektrony zde dosáhnou rychlosti velmi blízké rychlosti světla ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a energie v řádu stovek MeV. Po tomto počátečním zrychlení je elektronový paprsek směřován do kruhového urychlovače s názvem Booster, který elektrony urychlí na pracovní energii synchrotronu Soleil 2,75 GeV. Takto urychlené elektrony jsou vneseny do prstence Storage Ring, kde již nejsou dále urychlovány na vyšší energii, ale pouze krouží dokola po přibližně kruhové trajektorii po dobu několika hodin [26].



Obr. 2.12 Schéma synchrotronu, 1.Linac, 2. Booster, 3. Storage Ring, 4. Undulator, 5.fotonová linka [26]

Dráha elektronů je ve Storage Ring usměrňována systémem magnetů, např. undulátory. Undulátor je tvořen dvěma řadami permanentních magnetů nebo elektromagnetů, kdy se vedle sebe střídá kladný a záporný pól. Tímto způsobem je vytvořeno periodicky se měnící magnetické pole, které zakřivuje trajektorii procházejících elektronů. Zakřivením dráhy elektrony ztrácejí energii ve formě fotonů, synchrotronového záření [27].



Obr. 2.13 Schéma undulátoru, 1. magnety, 2. svazek elektronů, 3. synchrotronové záření [28]

Synchrotronové záření je ze Storage Ring distribuováno do fotonových linek. V synchrotronu Soleil je celkem 29 fotonových linek, my jsme pro náš experiment využívali fotonovou linku DESIRS. Tato linka produkuje fotony v energetickém rozmezí 540 eV s velkým energetickým rozlišením. Zdrojem fotonů je elektromagnetický undulátor OPHELIE2 (HU640) s intenzitou  $10^{10} - 10^{14}$  fotonů/sec v závislosti na energii. Plynovým filtrem (v našem případě argon) se eliminují harmonické frekvence. Následně se energie fotonů precizněji selektuje mřížkovým monochromátorem a pomocí optiky se fotony fokusují do vlastní experimentální aparatury, v našem případě to byl upravený komerční přístroj LTQ od firmy Thermo [29].

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 POPIS EXPERIMENTU

Cílem experimentu bylo v prvním kroku vytvořit anion radikál  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ . To bylo provedeno elektrosprejovou ionizací (ESI) jednotlivých vzorků obsahující vodný roztok kyseliny ftalové ( $c = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) a roztoků její dalších dvou izomerů, kyseliny tereftalové ( $c = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ) a isoftalové ( $c = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Složení jednotlivých vzorků je shrnuto v Tab.3.1. Isomery iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  (*o*-, *m*-, *p*-benzyn) následně reagovaly v kolizní cele hmotnostního spektrometru s neutrálními reaktanty, a to s acetylenem ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), kyanoacetylenem ( $\text{HC}_3\text{N}$ ), acetonitrilem ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), oxidem siřičitým ( $\text{SO}_2$ ), kyslíkem ( $\text{O}_2$ ) a vzduchem.

Bylo zkoumáno:

- Reaktivita isomerů anion radikálu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s neutrálními plyny
- Vliv tlaku neutrálního plynu v kolizní cele na tvorbu produktů

	$c [\text{mol.dm}^{-3}]$	$V [\text{ml}]$
karboxylová kyselina	$10^{-3}$	10
NaOH	$10^{-2}$	0,6
$\text{CH}_3\text{OH}$		3
$\text{H}_2\text{O}$		18,4

Tab. 3.1 Složení jednotlivých vzorků

Rozpustnost kyseliny tereftalové ve vodě při 25°C (19 mg/l) [30a] je 1000krát menší než rozpustnost kyseliny ftalové (6g/l) [30b]. Rozpustnost kyseliny isoftalové ve vodě při 25°C je 130 mg/l [30c].

## 3.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

- ❖ kyselina ftalová  $\geq 99,5\%$ , (Sigma-Aldrich)
- ❖ kyselina tereftalová 98 %, (Sigma-Aldrich)
- ❖ kyselina isoftalová 99 %, (Sigma-Aldrich)
- ❖ acetylen  $C_2H_2$ , (viz 3.1.2)
- ❖ kyanoacetylen  $HC_3N$ , (syntéza kolegy v laboratoři)
- ❖ acetonitril  $CH_3CN$ ,  $\geq 99,9\%$ , (Sigma-Aldrich) – nežádoucí vlhkost byla odstraněna vakuovým vymrazováním
- ❖ oxid siřičitý  $SO_2$ ,  $\geq 99,9\%$ , (Sigma-Aldrich) – oxid siřičitý byl přečištěn destilací a zbaven vlhkosti pomocí sušidla

## 3.3 SYNTÉZY

Acetylen byl syntetizován z toho důvodu, že acetylen komerčně dostupný v tlakové láhvi je rozpuštěn v acetonu, který tvoří nežádoucí píky ve hmotnostním spektru. Dále byl syntetizován kyanoacetylen z důvodu nedostupnosti v komerční sféře. Syntéza kyanoacetyleny byla provedena kolegy v laboratoři.

### 3.3.1 Syntéza acetyleny

Syntéza acetyleny probíhala podle rovnice:



Asi 30g karbidu vápenatého ( $CaC_2$ ) jsme vložili do tříhrdlé baňky a pomalu jsme k němu přikapávali destilovanou vodu. Vznikající acetylen ( $C_2H_2$ ) probublával přes koncentrovanou kyselinu sírovou a dále proudil přes pevný KOH, aby se odstranily vodní páry a jiné nečistoty. Plyn jsme jímali do třílitrové skleněné vzorkovnice. Na konci aparatury byl umístěn pevný  $CaSO_4$ , aby nedošlo ke znečištění plynu vzdušnou vlhkostí. Baňku jsme chladili studenou vodou, protože reakce probíhala exotermicky. Na syntézu jsme spotřebovali asi 25 ml dest.  $H_2O$ . Čistotu syntetizovaného acetyleny jsme ověřili pomocí hmotnostní spektrometrie. Čistota byla téměř 99 %.



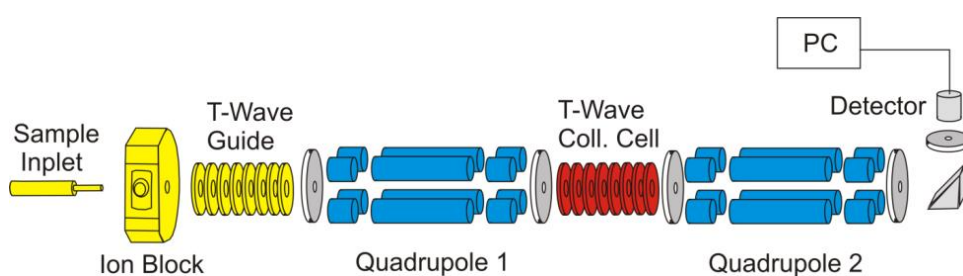
Obr. 3.1 Aparatura pro syntézu acetylenu

### 3.4 PŘÍSTROJE

#### 3.4.1 Quattro Premier XE

V mé práci byl k měření experimentálních dat použit hmotnostní spektrometr Quattro Premier XE (firma Waters).

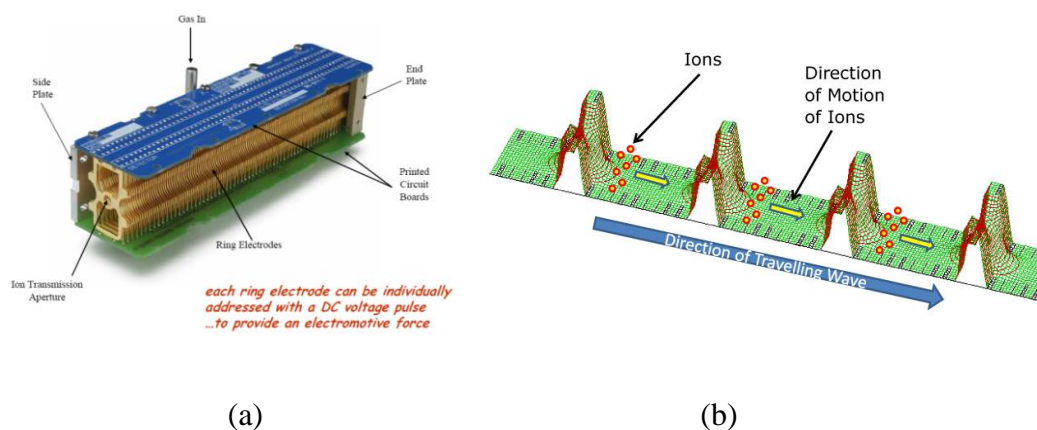
Quattro Premier XE je tandemový kvadrupólový hmotnostní spektrometr určený k LC/MS/MS. Skládá se z iontového zdroje, T-Wave, dvou kvadrupolových filtrů, kolizní cely a detektoru (Obr. 3.2).



Obr. 3.2 Schéma přístroje Quattro Premier XE [11]

Vzorek je přiveden nástříkovou pumpou do iontového zdroje, kde je ionizován za atmosférického tlaku pomocí metod ESI nebo APCI (viz 2.2.2). Vzniklé ionty vstupují do vakuového systému vzorkovacím konusem. Pomocí T-Wave jsou ionty přivedeny

do 1. kvadrupólu [31]. T-Wave (Travelling wave) se skládá ze série prstencových elektrod (Obr.3.3a). Na elektrody je vloženo vysokofrekvenční napětí (RF), vždy opačná fáze (RF-, RF+) na sousední elektrodě. Toto RF napětí vytváří stejnosměrný efektivní potenciál (v případě kladných iontů kladné polarity), který zabraňuje opuštění iontů z T-Wave. Na elektrodách je také vloženo stejnosměrné napětí, které se mění s časem a vytváří vlny, které posunují ionty ke kvadrupólu (Obr. 3.3b) [32].



Obr. 3.3 (a) T-Wave, (b) Princip průchodu iontů T-Wave [32]

V 1. kvadrupólu jsou vybrány pouze ionty s určitou hodnotou  $m/z$ , jež postupují do kolizní cely, kde dochází k jejich srážce s neutrálním plynem (chemická reakce za nízké srážkové energie nebo CID = Collision-Induced Dissociation). Interakcí primárních iontů s neutrálními molekulami vznikají ionty o různé molekulové hmotnosti, které jsou následně detegovány ve 2. kvadrupólu. Prošlé ionty dopadají na konverzní dynodu, čímž se z ní vyrazí elektrony, které jsou po dopadu na fosforovou destičku přeměněny na fotony. Fotony jsou zaznamenávány fotonásobičovým detektorem. Vystupující signál je poté zesílen, digitalizován a převeden do počítače [31].

Přístroj může pracovat ve 4 MS/MS módech [31]:

#### **Daughter mode**

V tomto módu je v 1. kvadrupólu vybrán iontový reaktant, ve srážkové cele dojde k jeho srážce s kolizním plynem a vzniklé ionty (srážkovou disociací nebo chemickou reakcí) jsou detekovány pomocí 2. kvadrupólu.

### **Parent mode**

Druhý kvadrupól je nastaven na jeden iontový produkt a prvním kvadrupólem se skenuje.

### **MRM (Multiple Reaction Monitoring) mode**

Prvním kvadrupólem je vybrán jeden iontový reaktant, který v kolizní cele reaguje se srážkovým plynem, a v druhém kvadrupólu se vybere pouze jeden iontový produkt, který je poté detekován.

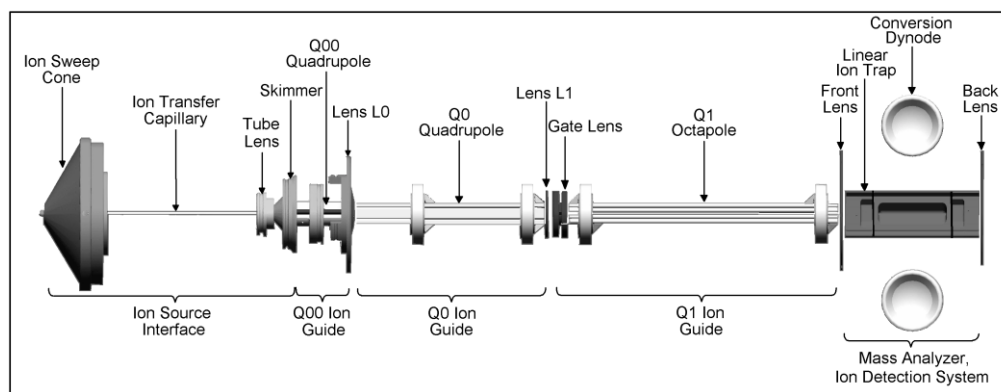
### **Constant Neutral Loss mode**

Skeny prvního a druhého kvadrupólu jsou synchronizované. Když první kvadrupól propustí vybraný primární ion, druhý kvadrupól sleduje, jestli primární ion ztrácí neutrální fragment o určité hmotnosti. Pokud ano, detektor registruje ion o hmotě primárního iontu snížené o hmotu odštěpeného fragmentu. Výsledkem je hmotnostní spektrum, které ukazuje hmoty primárních iontů snížené o hmoty fragmentů.

## **3.4.2 LTQ XL**

Pro měření experimentů na synchrotronu Soleil byl použit komerční hmotnostní spektrometr LTQ XL od firmy Thermo (Obr. 3.4). Tento hmotnostní spektrometr je složen z atmosférického iontového zdroje (APCI a ESI, viz 2.2.2), iontové optiky, hmotnostního analyzátoru typu lineární iontová past (viz 2.2.3) a detekčního systému iontů. Iontová optika, hmotnostní analyzátor, detekční systém iontů a část iontového zdroje jsou umístěny v uzavřeném systému, který je čerpán na vakuum ( $\sim 10^{-3}$  Pa). Tento přístroj byl upraven tak, aby vybrané ionty mohly interagovat s fotony o určité energii, které byly produkovány fotonovou linkou Desirs na synchrotronu Soleil [25].



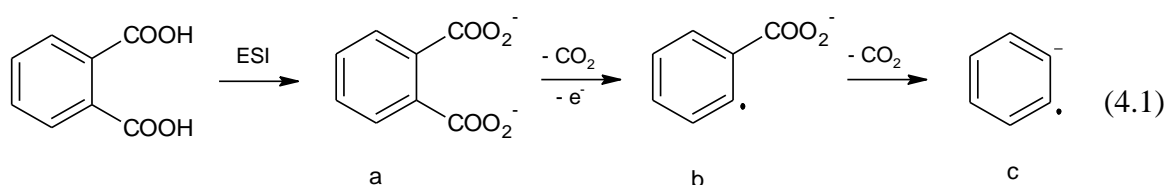


Obr. 3.4 Schéma hmotnostného spektrometru LTQ XL [25]

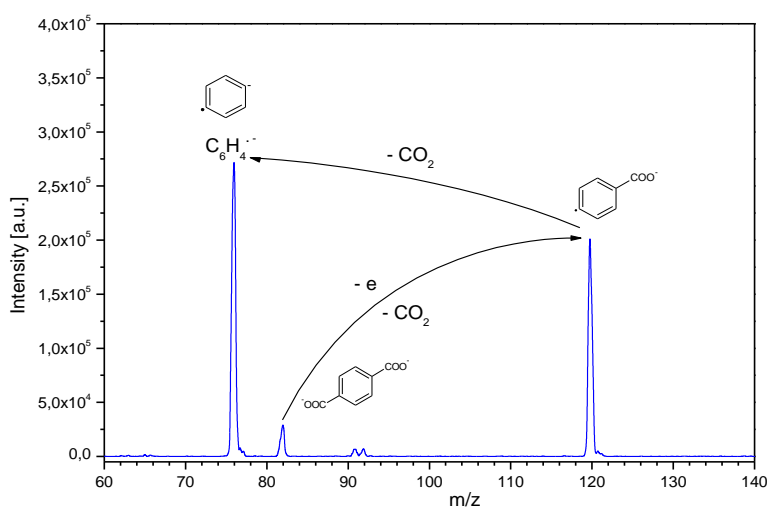
## 4 VÝSLEDKY EXPERIMENTU

### 4.1 MECHANISMUS TVORBY ANION RADIKÁLU $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$

Námi sledovaný anion radikál jsme vytvořili modifikovaným postupem, popsáním v práci [33], a to přímo v iontovém zdroji za atmosférického tlaku pomocí více krokové reakce z kyseliny ftalové, isoftalové a tereftalové. Prvním krokem je vytvoření dianionu  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2^{2-}$  (4.1a), který srážkami s plyny ztrácí elektron a  $\text{CO}_2$  (4.1b) a také poslední skupinu  $\text{CO}_2$  za vzniku požadovaného iontového reaktantu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  (4.1c).



Tento mechanismus jsme potvrdili CID experimentem s kyselinou tereftalovou, kde jsme z iontového zdroje prvním kvadrupólem vybrali příslušný dianion. S námi vybraným iontem  $82\ m/z$  (dianion kyseliny tereftalové) jsme v kolizní cele provedli reakci s argonem (CID = Collision Induced Dissociation). Tento dianion vlivem srážky s argonem ztrácí oxid uhličitý a elektron za vzniku anion radikálu kyseliny benzoové ( $120\ m/z$ ). Následně dojde opět k odštěpení oxidu uhličitého za vzniku anion radikálu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ .



Obr. 4.1 Hmotnostní spektrum tvorby anion radikálu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$

## 4.2 ISOMERY ANION RADIKÁLU $C_6H_4^{\cdot-}$

Fyzikální vlastnosti, chemická reaktivita a struktura (Obr.4.2) *o*-, *m*-, *p*-benzyl anion radikálů byly předmětem studia experimentálních a teoretických prací [34] a literatury v tomto článku uvedené. V této práci je detailně popsána jejich syntéza v plynné fázi a termodynamické vlastnosti (Tab.4.1).

Isomer	Elektronová afinita [kcal.mol <sup>-1</sup> ]
<i>o</i> -benzyl	12,9 ± 0,2
<i>m</i> -benzyl	19,5 ± 0,3
<i>p</i> -benzyl	28,8 ± 0,5

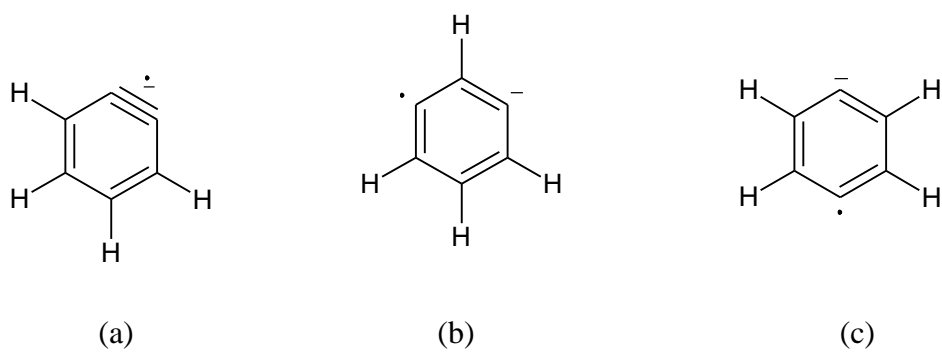
Tab.4.1 Elektronová afinita *o*-, *m*-, *p*-benzyl anion radikálů [34]

Isomery *m*- a *p*-benzyl anion radikály byly připraveny reakcemi fluoru s odpovídajícími *m*- a *p*-(trimethylsilyl)phenylovými anionty v plynné fázi. Tyto isomery byly rozlišeny pomocí reakcí s oxidem siřičitým (Tab. 4.2).

	<i>o</i> -benzyl	<i>m</i> -benzyl	<i>p</i> -benzyl
	[%]	[%]	[%]
$C_6H_4^{\cdot-} + SO_2 \rightarrow [C_6H_4SO_2]^{\cdot-}$	4	40	95
$C_6H_4^{\cdot-} + SO_2 \rightarrow SO_2^{\cdot-}$	96	60	5

Tab.4.2 Zastoupení produktů reakcí *o*-, *m*- a *p*-benzyl anion radikálů s oxidem siřičitým [34]

*O*-benzyl anion radikál reaguje s  $SO_2$  především přenosem elektronu za vzniku  $SO_2^{\cdot-}$ , kvůli vyšší hodnotě elektronové afinity  $SO_2$  ( $1,107 \pm 0,008$  eV [35] ~ 25,53 kcal.mol<sup>-1</sup>) než je hodnota elektronové afinity *o*-benzyl anion radikálu (viz Tab.4.1). Naopak *p*-benzyl anion radikál reaguje s  $SO_2$  hlavně za vzniku iontu  $[C_6H_4SO_2]^{\cdot-}$ . U *m*-benzyl anion radikálu vznikají produkty  $SO_2^{\cdot-}$  a  $[C_6H_4SO_2]^{\cdot-}$  zhruba ve stejném množství.

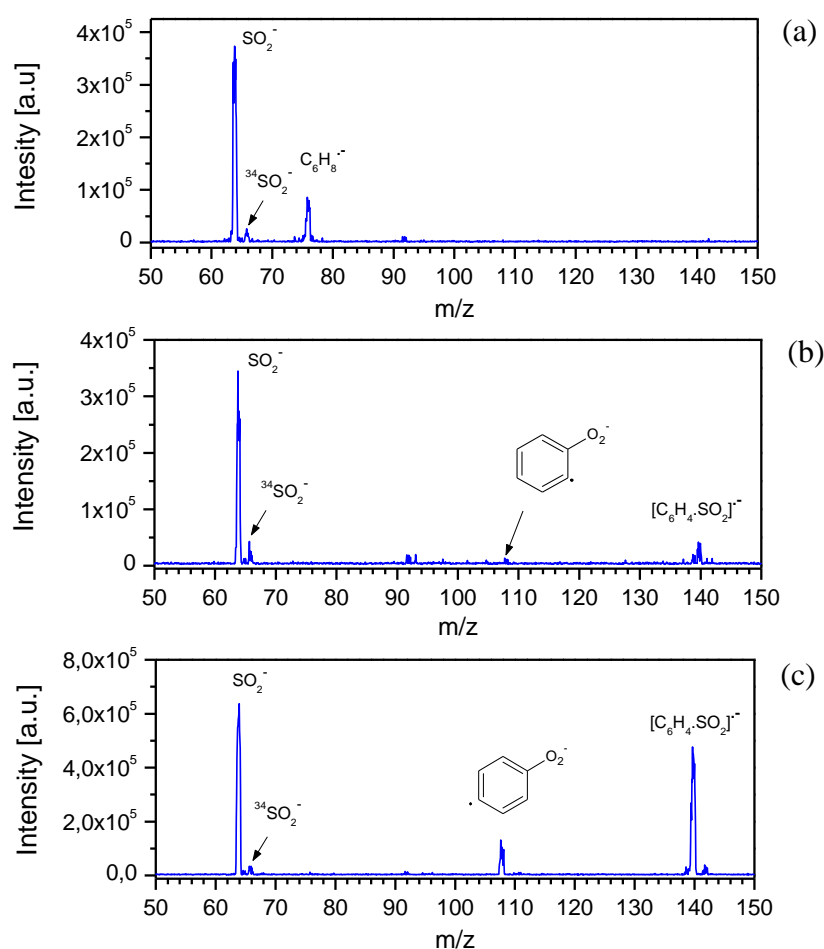


Obr. 4.2 Struktura (a) *o*-benzyn anion radikálu, (b) *m*-benzyn anion radikálu, (c) *p*-benzyn anion radikálu [34]

## 4.3 REAKTIVITA ISOMERŮ $C_6H_4^{\bullet-}$ S NEUTRÁLNÍMI PLYNY

### 4.3.1 Reakce iontu $C_6H_4^{\bullet-}$ s oxidem siřičitým

K potvrzení přípravy tří různých izomerů byl použit postup popsáný v předcházející kapitole. Reakcí anion radikál benzynu s  $SO_2$  vzniká ion  $[C_6H_4.SO_2]^{\bullet-}$ . Tento ion vzniká pouze při reakci  $SO_2$  s *p*-benzyn anion radikálem a v malém množství i s *m*-benzyn anion radikálem. *O*-benzyn anion radikál reaguje s  $SO_2$  především přenosem elektronu za vzniku  $SO_2^{\bullet-}$  dle rovnice (4.2). Vyplývá to z faktu, že elektronová afinita  $SO_2$  je ve srovnání s *o*-benzyn anion radikálem podstatně vyšší. Při reakci s *p*- $C_6H_4^{\bullet-}$  vzniká také malé množství anion radikálu  $[C_6H_4(O_2^-)]^{\bullet-}$  odštěpením síry z iontu  $[C_6H_4.SO_2]^{\bullet-}$ .

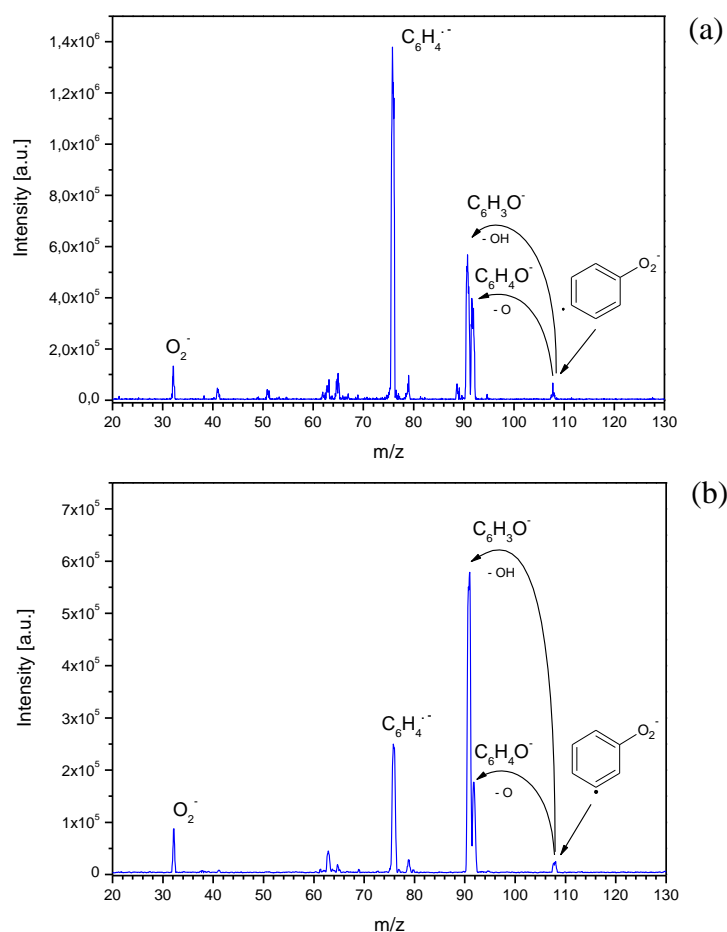


Obr. 4.3 Hmotnostní spektrum reakce  $SO_2$  s (a) *o*- $C_6H_4^{\bullet-}$ , (b) *m*- $C_6H_4^{\bullet-}$ , (c) *p*- $C_6H_4^{\bullet-}$

### 4.3.2 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ s kyslíkem

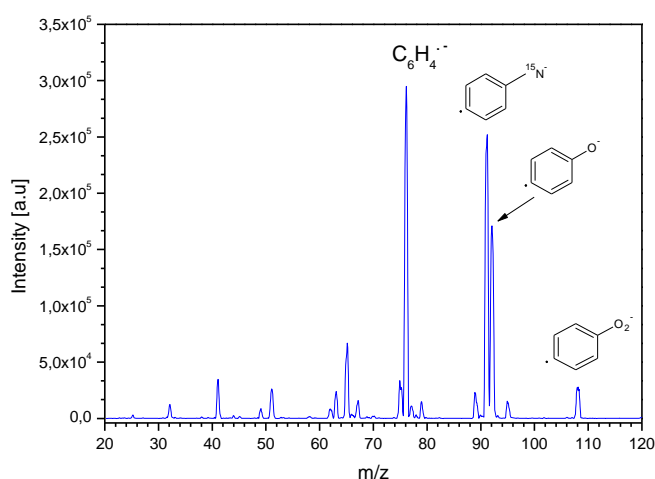
Při reakci benzyn anion radikálu s kyslíkem dochází k navázání kyslíku na ion  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  a tvorbě anion radikálu 108  $m/z$ . Tento ion odštěpí atomární kyslík nebo hydroxylovou skupinu ( $-\text{OH}$ ) za vzniku iontu 92  $m/z$  a 91  $m/z$ . V hmotnostním spektru je také vidět pík původního iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  a pík hyperoxidového aniontu  $\text{O}_2^-$  (32  $m/z$ ).

Produkty 92  $m/z$  a 91  $m/z$  byly nejlépe získány reakcí kyslíku s *m*-benzyn anion radikálem, zvláště pík pro anion 91  $m/z$  dosahuje vysokých intenzit, vyšších než pro primární ion  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ .



Obr. 4.4 Hmotnostní spektrum reakce kyslíku s (a)  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , (b)  $m\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$

Byla prozkoumána reaktivita aniontu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  se vzduchem ke zjištění možných produktů v případě kontaminace neutrálních reaktantů (Obr. 4.5).



Obr. 4.5 Hmotnostní spektrum reakce anion radikálu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\bullet-}$  se vzduchem

### 4.3.3 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\bullet-}$ s kyanoacetylenem

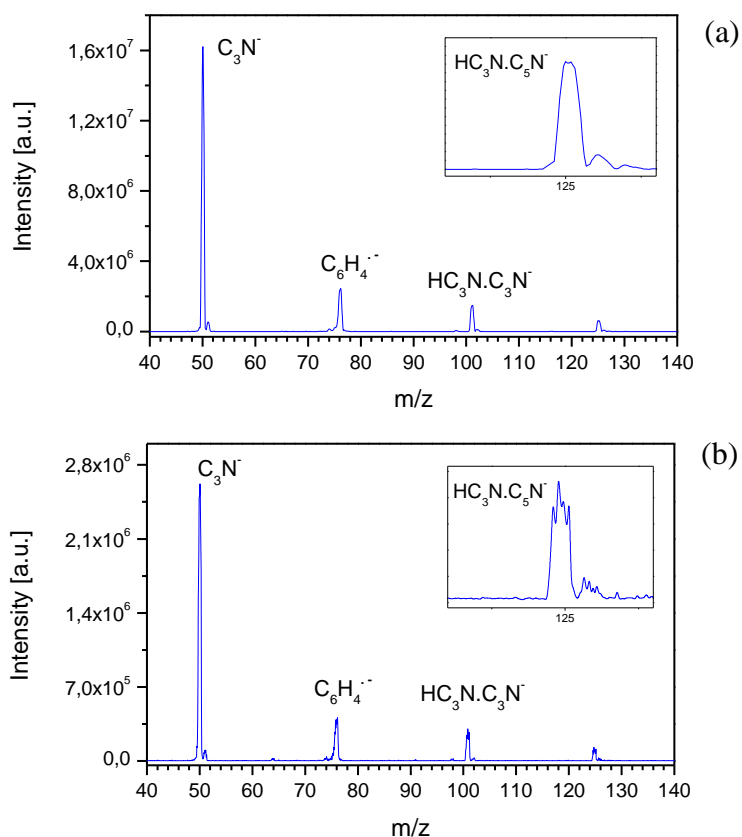
Ion  $\text{C}_6\text{H}_4^{\bullet-}$  reaguje s kyanoacetylenem přenosem protonu dle rovnice (4.3) za vzniku kyanoacetylenového aniontu  $\text{C}_3\text{N}^-$  a fenyl radikálu  $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$ .



Vzniklý ion  $\text{C}_3\text{N}^-$  tvoří s kyanoacetylenem ion  $\text{HC}_3\text{N}.\text{C}_3\text{N}^-$  (101  $m/z$ ). Dále byl ve hmotnostním spektru pozorován ion  $\text{HC}_3\text{N}.\text{C}_5\text{N}^-$  (125  $m/z$ ). Ten vznikl reakcí iontu  $\text{C}_3\text{N}^-$  se dvěma molekulami kyanoacetylenu a současně ztrátě kyanovodíku  $\text{HCN}$  dle rovnice (4.4). Produkty této reakce potvrzují mechanismus tvorby vyšších uhlovodíků, navržený v práci [36].



Reakce nejlépe proběhla s  $p$ -benzyn anion radikálem. Oproti reakci s  $m$ -benzyn anion radikálem bylo dosaženo intenzit produktů o jeden řád vyšších.



Obr. 4.6 Hmotnostní spektrum reakce kyanoacetyleny s (a)  $p$ - $C_6H_4^{\bullet-}$ , (b)  $m$ - $C_6H_4^{\bullet-}$

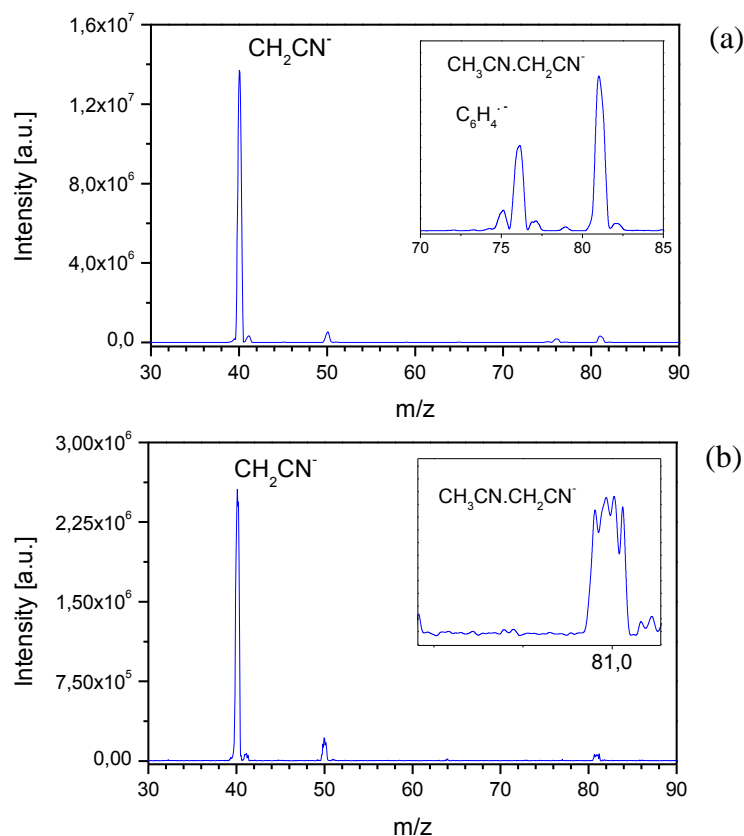
#### 4.3.4 Reakce iontu $C_6H_4^{\bullet-}$ s acetonitrilem

Reakce  $C_6H_4^{\bullet-}$  s acetonitrilem vede ke vzniku ion-molekulového komplexu  $CH_3CN.CH_2CN^-$  (81  $m/z$ ). Reakcí přenosem protonů mezi iontem  $C_6H_4^{\bullet-}$  a acetonitrilem vzniká ion  $CH_2CN^-$  (40  $m/z$ ) dle rovnice (4.5).



V reakci převažuje tvorba produktů přenosem protonů nad následnou tvorbou ion-molekulového komplexu. Reakce taktéž proběhla nejlépe u  $p$ -benzyn anion radikálu. V hmotnostním spektru  $p$ -benzyn anion radikálu se navíc objevuje pík patřící původnímu iontu  $p$ - $C_6H_4^{\bullet-}$ , který ve spektru  $m$ -benzyn anion radikálu chybí.



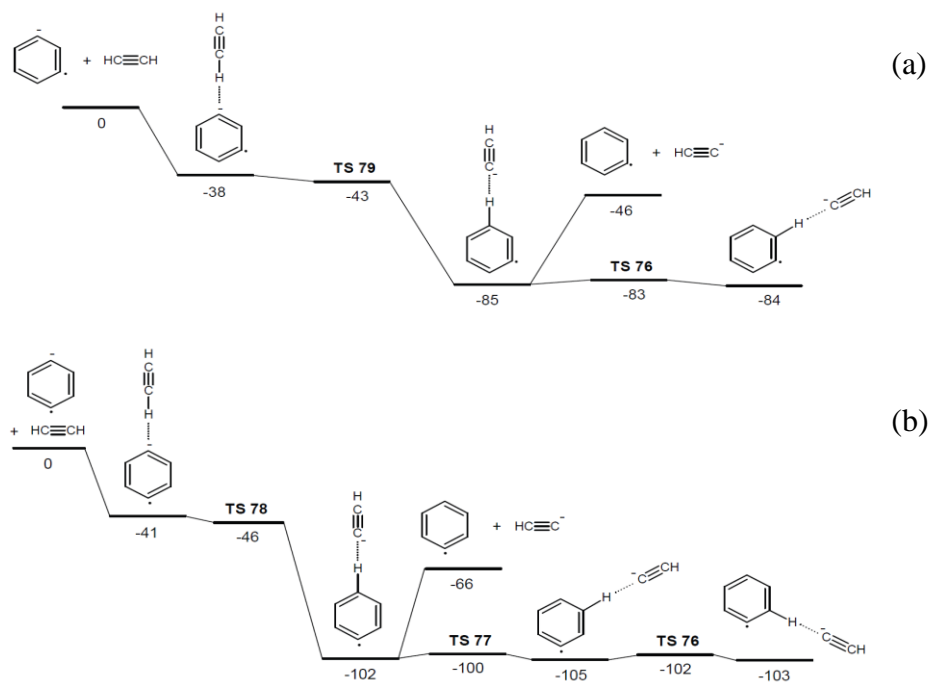


Obr. 4.7 Hmotnostní spektrum reakce acetonitrilu s (a)  $p\text{-C}_6\text{H}_4^-$ , (b)  $m\text{-C}_6\text{H}_4^-$

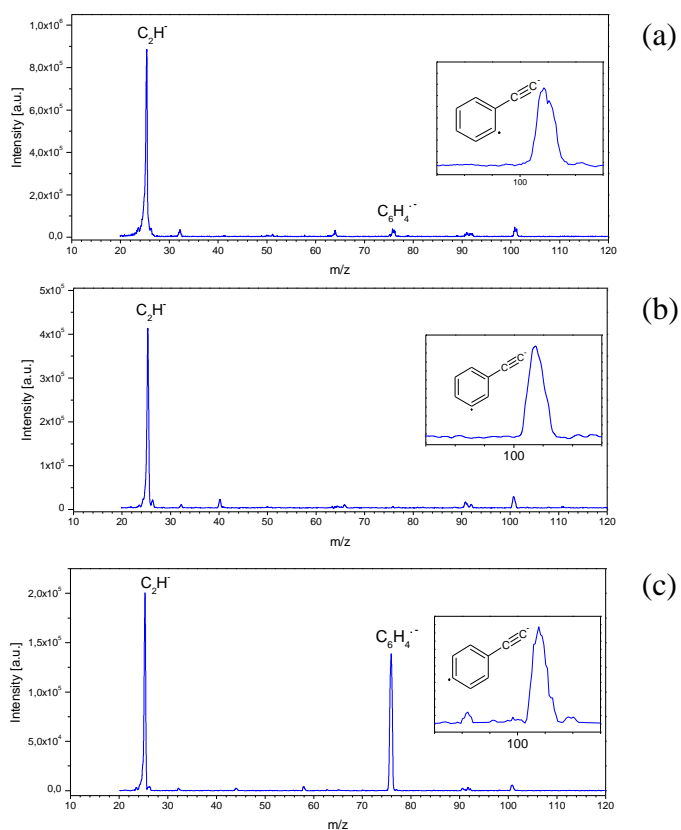
#### 4.3.5 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ s acetylenem

Při reakci iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$  s acetylenem dochází k navázání acetylenu na ion  $\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$  a vzniku fenylacetylenového anion radikálu ( $101\ m/z$ ). Dále se ve spektru objevuje pík  $76\ m/z$ , který odpovídá původnímu anion radikálu  $\text{C}_6\text{H}_4^{2-}$ . Pík  $25\ m/z$ , což je acetylenový anion  $\text{C}_2\text{H}^-$ , vzniká přenosem protonu. Z hmotnostních spekter vidíme, že dominantní mechanismus v této reakci je přenos protonu. Tvorba nové vazby C – C představuje minoritní reakční cestu. Poměr mezi těmito mechanismy (přenos protonu : tvorba C – C vazby) je přibližně 1:20.

Reakce u všech tří isomerů proběhla podobně, se srovnatelnou intenzitou produktů. Tento experimentální výsledek byl ověřen teoretickými výpočty, všechny tři isomery mohou tvořit stejné produkty z důvodu jednoduché isomerizace meziproduktu  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCH}^-$  [5].



Obr. 4.8 Část plochy potenciální energie pro reakci (a)  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , (b)  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s acetylenem spočítané metodou B3LYP/aug-cc-pVDZ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] [5]



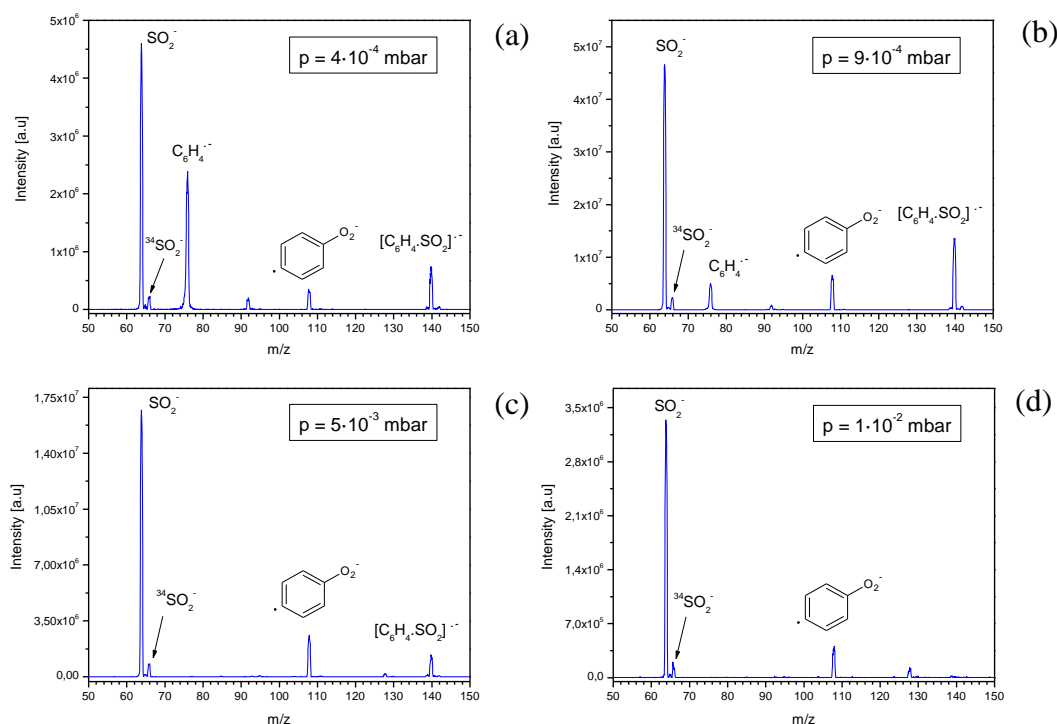
Obr. 4.9 Hmotnostní spektrum reakce acetylenu s (a)  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , (b)  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , (c)  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$

## 4.4 TLAKOVÉ ZÁVISLOSTI

Byla proměřena spektra reakce anion radikálu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s kyanoacetylenem, acetonitrilem a oxidem siřičitým, které byly do kolizní cely přiváděny při různých tlacích.

### 4.4.1 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ s oxidem siřičitým

Reakce iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s oxidem siřičitým probíhala při čtyřech různých tlacích oxidu siřičitého:  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $9 \cdot 10^{-4}$  mbar,  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar a  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar. Intenzita původního anion radikálu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  se zvyšujícím tlakem klesá, při tlaku v řádech  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  se ve spektru nevyskytuje. Ion  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]^{\cdot-}$  vzniká při nižších tlacích, největší intenzitu má však ve spektru (b) při tlaku v kolizní cele  $9 \cdot 10^{-4}$  mbar. Při nejvyšším tlaku se tento ion ve spektru nevyskytuje.

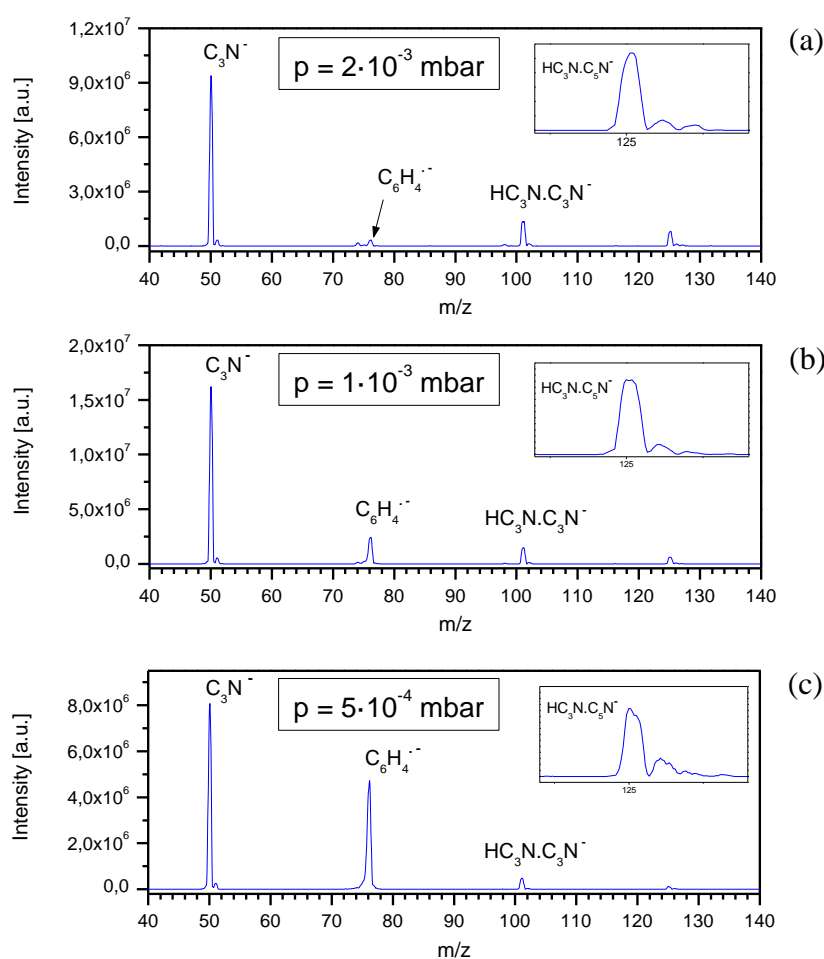


Obr. 4.10 Hmotnostní spektrum reakce iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s oxidem siřičitým při tlacích

(a)  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar, (b)  $9 \cdot 10^{-4}$  mbar, (c)  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar (d)  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar

#### 4.4.2 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ s kyanoacetylenem

Při reakce iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s kyanoacetylenem byl kyanoacetylen přiváděn do kolizní cely pod tlakem  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar a  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar. Intenzita iontů  $\text{HC}_3\text{N.C}_3\text{N}^-$  a  $\text{HC}_3\text{N.C}_5\text{N}^-$  se s klesajícím tlakem v kolizní cele snižuje. S klesajícím tlakem se také snižuje intenzita iontu  $\text{C}_3\text{N}^-$ . Naopak intenzita původního anion radikálu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s klesajícím tlakem stoupá.

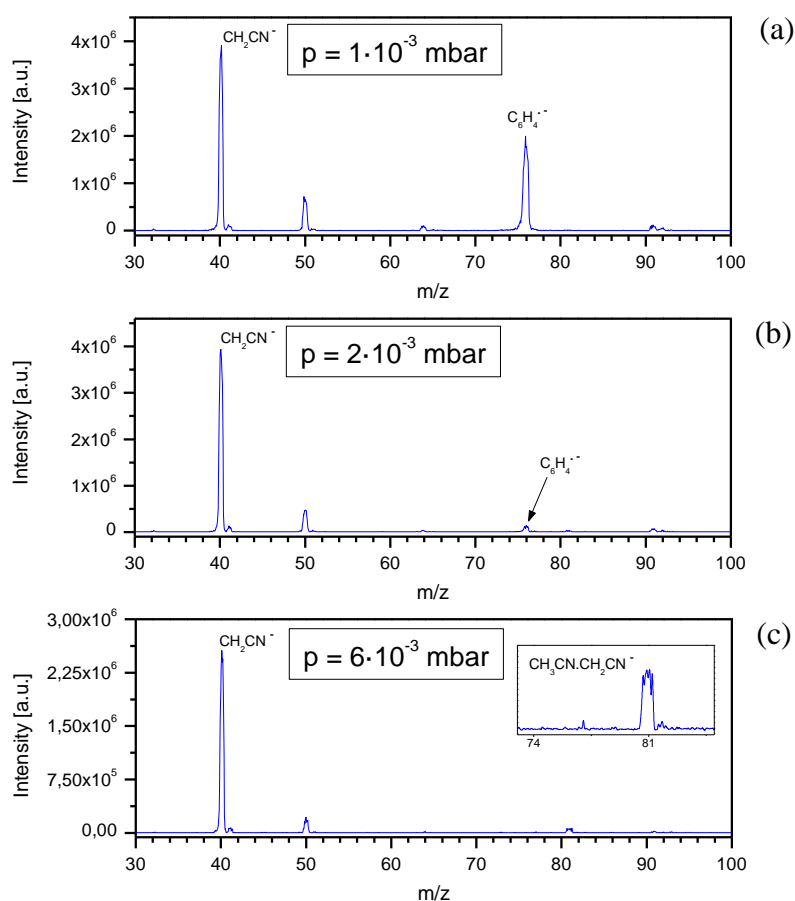


Obr. 4.11 Hmotnostní spektrum reakce iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s kyanoacetylenem při tlacích

(a)  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar, (b)  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, (c)  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar

### 4.4.3 Reakce iontu $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ s acetonitrilem

Reakce s acetonitrilem probíhala při tlacích acetonitrilu s hodnotou  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar,  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar a  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar. Ve spektru se ion  $\text{CH}_3\text{CN}.\text{CH}_2\text{CN}^-$  vyskytuje pouze při vyšší hodnotě tlaku neutrálního plynu. Ion  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  vznikající přenosem protonů je zastoupený ve všech třech spektrech a jeho intenzita je zhruba srovnatelná, tedy málo závislá na tlaku acetonitrilu. Původní anion radikál  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  má největší intenzitu ve spektru 4.12a), tedy při nejnižším tlaku acetonitrilu. Při vyšších tlacích je ve spektru málo zastoupen.



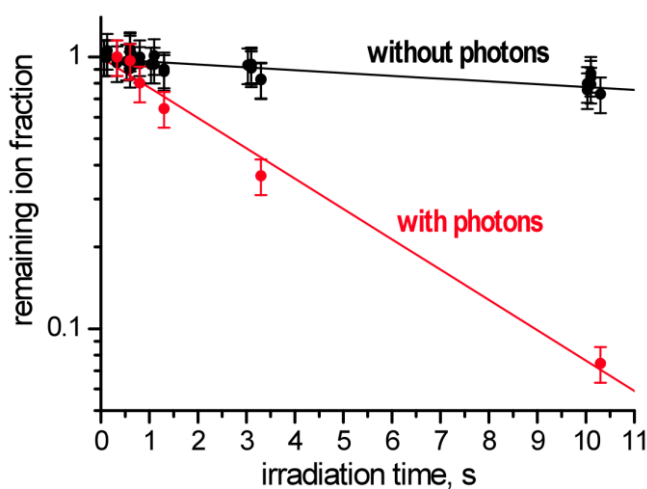
Obr. 4.12 Hmotnostní spektrum reakce iontu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  s acetonitrilem při tlacích

(a)  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar, (b)  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar, (c)  $6 \cdot 10^{-3}$  mbar.

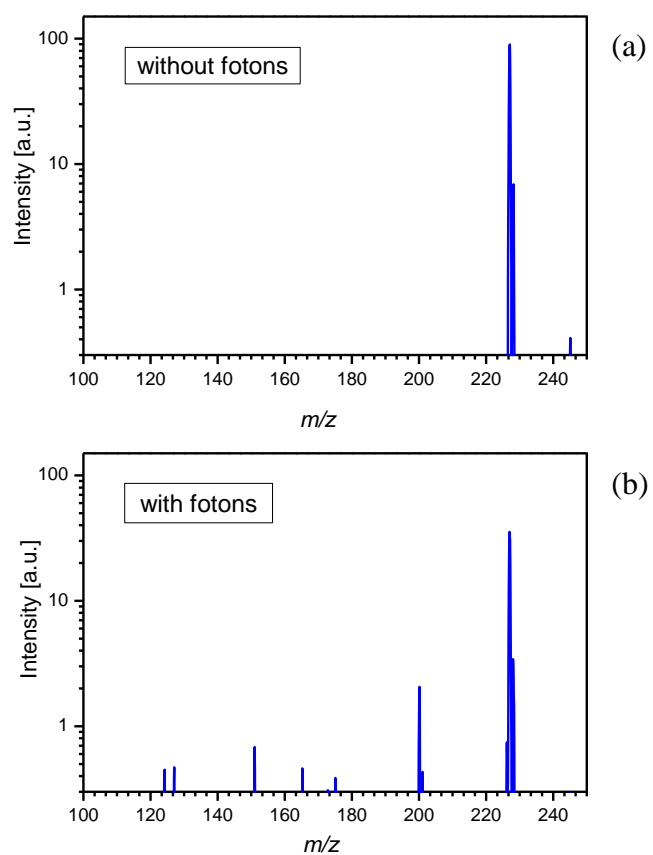
## 4.5 INTERAKCE ANIONTŮ S FOTONY

Cílem studie interakce aniontů s fotony bylo zjištění stability aniontů, jaké jsou jejich mechanismy zániku a jak tyto procesy závisí na energii fotonů.

Experimenty v synchrotronu Soleil probíhaly na upraveném hmotnostním spektrometru LTQ XL (Thermo). Roztok obsahující acetonitril a kyanoacetylen byl v iontovém zdroji převeden na ionty. V iontové pasti byly postupně vybírány ionty 98, 122, 176, 74, 203, 227, 50  $m/z$ . Tyto selektované ionty následně interagovaly s fotony o různé energii (6.3, 8, 9, 10, 12 a 15 eV) a byl sledován pokles intenzity v závislosti na době interakce. Interakce iontu s fotony proběhla absorpcí fotonu a ztrátou elektronu (photodetachment), nebo procesem fotodisociace. Na obrázku 4.13 je znázorněn příklad měření photodetachmentu aniontu  $(\text{HC}_3\text{N})_3\text{C}_5\text{N}^-$  při energii fotonů 8 eV. Na obrázku 4.14 je možné pozorovat, že hlavní mechanismus zániku aniontů je photodetachment (intenzita reaktantu 227  $m/z$  klesne zhruba na třetinu), fotodisociace (suma produktů o nižší hmotnosti v spektru 4.14b) představuje jen několik procent ztráty primárního aniontu.



Obr. 4.13 Závislost photodetachmentu aniontu  $(\text{HC}_3\text{N})_3\text{C}_5\text{N}^-$  (227  $m/z$ ) na době interakce s fotony o energii 8 eV: srovnání intenzity iontu po interakci s fotonem (červená) a bez fotonu (černá)



Obr. 4.14 Srovnání hmotnostních spekter reakcí iontu  $(\text{HC}_3\text{N})_3\text{C}_5\text{N}^-$  (a) bez fotonů, (b) s fotony o energii 8eV.

## 5. ZÁVĚR

V mé bakalářské práci jsem se zabývala reaktivitou tří isomerů aromatického anion radikálu  $\text{C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , u kterých je možné předpokládat, že se vyskytují v ionosféře Saturnova měsíce Titanu. Pro experiment byl použit tandemový hmotnostní spektrometr Quattro Premier XE (Waters).

Bylo zjištěno, že nejlépe se ionizuje kyselina tereftalová za vzniku anion radikálu  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$ , který v hmotnostním spektru dosahoval vysokých intenzit. Naopak anion radikál  $o\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  se tvořil velmi špatně.

Benzyn anion radikály reagovaly s neutrálními plyny přenosem protonu, nebo se tvořily ion-molekulové komplexy. Při reakci s oxidem siřičitým docházelo také k reakci přenosem elektronu. U většiny reakcí převažovala reakce přenosem protonu nebo elektronu nad tvorbou ion-molekulového komplexu. Z naměřených hmotnostních spekter také vyplývá, že největších intenzit dosahovaly produkty vzniklé reakcemi neutrálních plynů s  $p\text{-C}_6\text{H}_4^{\cdot-}$  anion radikálem. Pro všechny tři isomery v reakci s acetylenem byl dominantní mechanismus přenosu protonu. Také byly pozorovány produkty chemické reakce s vyšší hmotností než primární anion, docházelo tedy k růstu uhlovodíkového řetězce. Zastoupení jednotlivých mechanismů se neměnilo vlivem isomerů. Tyto experimentální závěry byly potvrzeny teoretickými výpočty.

Poté byly studovány tlakové závislosti neutrálních plynů (acetonitril, kyanoacetylen a oxid siřičitý) na tvorbě produktů. Bylo zjištěno, že produkty reakcí benzyn anion radikálu s acetonitrilem a kyanoacetylenem dosahují větších intenzit při vyšším tlaku neutrálního plynu v kolizní cele. U tlakové závislosti oxidu siřičitého byla pozorována opačná situace. Ion  $[\text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2]^{\cdot-}$  tvořil ve spektru intenzivnější píky při nižších tlacích.

Předběžná analýza výsledků, získaných při experimentech na synchrotronu Soleil ukázala, že hlavním mechanismem zániku aniontů je photodetachment, fotodisociace se podílí na destrukci původních aniontů jen několika procenty. Předpokládá se, že podrobnější analýzou doplněnou o normalizační experimenty bude možno určit absolutní hodnoty těchto procesů. Tato data jsou nepostradatelná při teoretickém modelování procesů v ionosféře Titanu.

Studium chemických procesů v ionosféře Titanu by mohlo pomoci najít odpovědi na otázky, jakými možnými způsoby vznikají těžké negativní ionty, jak reagují s neutrálními molekulami a jakým způsobem zanikají. Pochopením těchto mechanismů, které se odehrávají na Titanu, se můžeme hodně dozvědět o raném stádiu vývoje naší planety.



---

## REFERENCE

- [1] Lorenz R. D.: *Exploration of Titan. Johns Hopkins APL Technical Digest* **27**, 133 – 144 (2006)
- [2] Lorenz R. D.: *Post-Cassini Exploration of Titan: Science Rationale and Mission Concepts. JBIS* **53**, 218 – 234 (2000)
- [3] Roe H.: *Titan's Methane Weather, The Lowell Observer* **73**, 1 – 3 (2007)
- [4] Coates A. J., Cray F. J., Lewis G.R., Young D. T., Waite J.H. Jr., Sittler E. C. Jr.: *Discovery of heavy negative ions in Titan's ionosphere, Geophys. Res. Lett.* **34**, L22103 (2007)
- [5] Polášek M., článek v přípravě
- [6] Wikipedia: [Titan (měsíc)]. Dostupné z URL:  
<[http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan\\_\(m%C4%9Bs%C3%ADc\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(m%C4%9Bs%C3%ADc))> [cit. 8.3.2013]
- [7] Stevechallis: [Exploration of Titan]. Dostupné z URL:  
<<http://stevechallis.net/Titan.php>> [cit. 18.4.2013]
- [8] Coustenis A., Bézard B., Gautier D.: *Titan's Atmosphere from Voyager Infrared Observations. Icarus* **80**, 54 – 76 (1989)
- [9] Owen T.: *Huygens rediscovers Titan. Nature* **438**, 756 – 757 (2005)
- [10] Teanby N.: *Cassini at Titan: the story so far. Astronomy & Geophysics* **46**, 5.20 – 5.25 (2005)
- [11] Žabka J.: Co může prozradit Titan o Zemi aneb existuje zrcadlo do naší minulosti? [prezentace], (2012)

- 
- [12] McKay C.P., Pollack J.B., Courtin R.: The greenhouse and antigreenhouse effects on Titan. *Science* 253, 1118 – 1121 (1991)
- [13] Vuitton, V., Lavvas, P., Yelle, R.V., Galand, M., Wellbrock, A., Lewis, G.R., Coates, A.J., Wahlund, J.E.: *Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere. Planet. Space Sci.* 57, 1558 – 1572 (2009)
- [14] NASA: [Cassini Spacecraft Reveals Evidence of Tholin Formation at High Altitudes in Titan's Atmosphere]. Dostupné z URL: <http://saturn.jpl.nasa.gov/news/newsreleases/newsrelease20070510/> [cit. 18.4.2013]
- [15] Lopes, R. M. C., Kirk R. L., Mitchell K. L., LeGall A., Barnes J. W., Hayes A., Kargel J., Wye L., Radebaugh J., Stofan E. R., Janssen M. A., Neish C. D., Wall S. D., Wood C. A., Lunine J. I., Malaska M., *Cryovolcanism on Titan: New results from Cassini RADAR and VIMS. J. Geophys. Res. Planets* 118, 1 – 20 (2013)
- [16] Štulík K. a kolektiv: *Analytické separační metody*. Praha, Karolinum, 2004, s. 210 – 220
- [17] Štícha M.: Prezentace k předmětu Analytická hmotnostní spektrometrie MC230P29 (2013)
- [18] Hmotnostní spektrometrie. Dostupné z URL: [http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD\\_DS3/hypertext/JVATE.htm](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS3/hypertext/JVATE.htm) [cit. 13.4.2013]
- [19] Wikipedia: [Ionizace]. Dostupné z URL: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ionizace> [cit. 13.4.2013]
- [20] Cvačka J.: [Hmotnostní detekce v separačních metodách]. Dostupné z URL: <http://www.mu-j-web.cz/MC230P43/kestazeni.htm> [cit. 13.4.2013]
- [21] Lamond Lab: [Electrospray Ionisation]. Dostupné z URL: <http://www.lamondlab.com/MSResource/LCMS/MassSpectrometry/electrosprayI>

- 
- [onisation.php](#)> [cit. 13.4.2013]
- [22] Holčapek M.: [Hmotnostní spektrometrie v organické analýze]. Dostupné z URL: <<http://holcapek.upce.cz/vyuka-ms-org-anal.php>> [cit. 13.4.2013]
- [23] University of Bristol: [Quadruple & Triple Quadrupole (QQQ) Mass Analysis]. Dostupné z URL: <<http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/quad-massspec.html>> [cit. 13.4.2013]
- [24] Jelínek I.: Prezentace k předmětu Analytická hmotnostní spektrometrie MC230P29 (2013)
- [25] Thermo: *Finnigan LTQ, Hardware Manual*, California, Thermo Electron Corporation, 2003
- [26] Synchrotron Soleil: SOLEIL in 3 questions [popis synchrotronu Soleil]. Dostupné z URL:<<http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/RessourcesPedagogiques/Soleil3Questions>> [cit. 8.3.2013]
- [27] Procházka V.: Jaderný rezonanční rozptyl. Dostupné z URL: <<http://fyzika.upol.cz/en/pro-studenty/jaderny-rezonanci-rozptyl>> [cit. 8.3.2013]
- [28] Wikipedia: [Undulator]. Dostupné z URL: <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Undulator.png>> [cit. 8.3.2013]
- [29] Synchrotron Soleil: DESIRS beamline [popis fotonové linky DESIRS]. Dostupné z URL: < <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS>> [cit. 8.3.2013]
- [30] Inchem: International Programme on Chemical Safety.
- (a) Dostupné z URL:< <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/100-21-0.pdf>> [cit. 5.5.2013]
- (b) Dostupné z URL:< <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0768.htm>>

[cit. 5.5.2013]

(c) Dostupné z URL:

<<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/ISOPHTHALIC.pdf>> [cit. 5.5.2013]

- [31] Waters: *Waters Micromass Quattro Premier XE Mass Spectrometer, Operator's Guide*, Milford, Waters, 2006
- [32] Waters: Travelling wave. Dostupné z URL:  
<<http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=134663694>> [cit. 8.3.2013]
- [33] Reed D. R., Hare M, Kass S.R.: *Formation of Gas-Phase Dianions and Distonic Ions as a General Method for Protected Reactive Intermediates. Energetics of 2,3- and 2,6-Dehydronaphthalene*, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10689 – 10696 (2000)
- [34] Wenthold P.G., Hu J., Squires R.R.: *o-, m- and p-Benzyne Negative Ions in the Gas Phase: Synthesis, Authentication and Thermochemistry*, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11865 – 11871, (1996)
- [35] Nimlos M. R., Ellison G. B.: Photoelectron spectroscopy of  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{S}_3^-$  and  $\text{S}_2\text{O}^-$ , *J. Phys. Chem.* **90** (1986)
- [36] Žabka J., Romanzin C., Alcaraz Ch., Polášek M.: *Anion chemistry on Titan: A possible route to large N-bearing hydrocarbons*, *Icarus* **219**, 161 – 167 (2012)